



HAL
open science

Étude théorique de l'échange de charge et de l'excitation dans une collision à basse énergie entre un ion (atome) et un agrégat métallique simple

Bilel Zarour

► **To cite this version:**

Bilel Zarour. Étude théorique de l'échange de charge et de l'excitation dans une collision à basse énergie entre un ion (atome) et un agrégat métallique simple. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paul Verlaine - Metz, 2001. Français. NNT : 2001METZ003S . tel-01775451

HAL Id: tel-01775451

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775451>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE METZ
INSTITUT DE PHYSIQUE ET D'ELECTRONIQUE



THESE DE DOCTORAT

PRESENTEE PAR

Bilel ZAROOR

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

**Etude théorique de l'échange de charge et de l'excitation
dans une collision à basse énergie entre un ion (atome) et
un agrégat métallique simple**

Soutenance le mercredi 16 Mai 2001

devant la Commission d'Examen :

P. BERTRAND, Professeur à l'Université de Nancy I	Examineur
Ph. CAHUZAC, Directeur de recherche au CRNS, Université de Paris-Sud	Examineur
Ch. HAREL, Chargé de recherche au CNRS, Université de Bordeaux I	Rapporteur
J. HANSSSEN, Professeur à l'Université de Metz	Directeur de Thèse
P. A. HERVIEUX, Maître de Conférences à l'Université de Metz	Co-Directeur de Thèse
F. MARTÍN, Professeur à l'Université de Madrid, Espagne	Examineur
M. F. POLITIS, Maître de Conférences à l'Université de Metz	Examineur
A. WOHRER, Maître de Conférences à l'Université de Metz	Rapporteur

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420033 8

ional

e Paris VII

C'était dur, ces années d'études, qui ne voulaient pas se terminer. Heureusement que j'étais passionné par la physique «des collisions» et je le suis toujours. Et c'était incroyable cette source d'énergie infinie, inépuisable que j'ai trouvé en la personne de mes deux parents. Je les remercie de m'avoir donné la vie, de m'avoir bien éduqué et de m'avoir permis d'aller jusqu'au bout de mes rêves. Je les remercie infiniment. Je n'ai pas le droit d'oublier mes frères et sœurs. Eux et elles, qui m'ont toujours donné l'amour et le respect dont j'avais besoin. Je leur dédicace cette thèse, et surtout à mes deux frères *Hamza* et *Soufiane*, qui combattent le terrorisme tous les jours dans les coins perdus de la grande Algérie.

A ma chère épouse, qui était toujours à mes côtés, pour le meilleur et pour le pire, qui m'a toujours soutenu. Je lui dédicace mes travaux avec tout mon amour. A ses parents, ses frères et sœur, je voulais leur dire qu'ils sont formidables.

A mes amis de Constantine 95



BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2001 0085
Cote	S/M3 01/3
Loc	Magasin

REMERCIEMENTS

J'ai réalisé ce travail au sein du laboratoire de physique moléculaire et des collisions, de l'université de Metz. Je tiens à remercier le professeur Dal Cappello, directeur du laboratoire, de m'avoir donné cette opportunité.

Un grand merci à mon professeur Jocelyn Hanssen, qui ne m'a pas appris seulement les principes de la physique théorique, mais aussi, l'art d'écrire en Français. Mes remerciements vont également à mon co-directeur de thèse, le docteur Paul Antoine Hervieux. Les discussions que nous avons entretenu étaient toujours décisives et enrichissantes. Je leur exprime ma profonde reconnaissance pour les encouragements, les orientations, le suivi, la confiance et l'aide qu'ils n'ont pas cessé de m'accorder tout au long de cette étude.

Je remercie chaleureusement le professeur Fernando Martín et le docteur Marie Françoise Politis (MF), avec qui j'ai travaillé tout au long de ma thèse. J'ai bien apprécié leur méthode de travail et leur raisonnement, mais aussi leur générosité et leur sympathie.

Je remercie également les autres membres du jury : K. Wohrer, Ch. Harel, Ph. Cahuzac et P. Bertrand, qui ont accepté de juger mon travail.

Je ne pourrai non plus oublier mes amis. Surtout le docteur Mohamed El Amine Madjet, un théoricien efficace et très compétent, avec qui j'avais l'honneur de travailler pendant mes deux premières années de thèse. Il m'a apporté beaucoup de choses dans ma vie professionnelle et privée. Je le remercie infiniment, ainsi que tous les thésards du laboratoire. Je cite particulièrement Farid El Boudali, avec qui j'ai discuté longuement.

Finalement, je remercie P. Senot pour l'assistance technique qu'il m'a apporté durant mon travail.

Table des matières

Chapitre 1 : MODELE THEORIQUE

I-1 Etude quantique de la collision	
1-a) Séparation des mouvements électronique et nucléaire	10
1-b) Expression de l'hamiltonien dans un repère mobile lié aux noyaux	14
1-c) Equation quantique de la collision	17
1-d) Couplages dynamiques	19
1-d-1) Couplage radial	19
1-d-2) Couplage rotationnel	20
1-e) Approximation de Born–Oppenheimer	21
I-2 Etude semi–classique de la collision	
2-a) Introduction	22
2-b) Détermination de l'équation semi–classique de la collision	22
2-c) Expression semi–classique dans un repère lié aux noyaux	25
2-d) Approximation du paramètre d'impact avec une trajectoire rectiligne	27
2-e) Diabatisation	29
I-3 Description de l'agrégat	
3-a) Introduction	32
3-b) Modèle du <i>Jellium</i> sphérique	33
3-c) Approximation de la densité locale (<i>LDA</i>)	33
3-d) Les équations de <i>Khon–Sham</i>	34
3-d-1) Comportement asymptotique du potentiel	36
3-d-2) Correction de l'auto–interaction	37
3-e) Approximation du champ moyen	37
I-4 Description de l'ion ou l'atome	
4-a) Cas de H^+	40
4-b) Cas de l'atome de Cs	40
I-5 Conclusion	41

Chapitre 2 : RESOLUTION DES EQUATIONS DE LA COLLISION ET PROBABILITES INCLUSIVES

II-1 Résolution des équations de la collision

1-a) Introduction	42
1-b) Résolution de l'équation de <i>Schrödinger</i> électronique	43
1-b-1) Calcul de l'énergie cinétique	44
1-b-2) Calcul de l'énergie potentielle de l'agrégat	45
1-b-3) Calcul de l'énergie potentielle de l'ion (ou de l'atome) projectile	45
1-c) Calcul des couplages dynamiques	49
1-c-1) Couplages radiaux	49
1-c-2) Problèmes liés aux signes de la fonction d'onde moléculaire	51
1-d) Résolution de l'équation de la collision	51

II-2 Formalisme des probabilités inclusives

2-a) Introduction	52
2-b) Les probabilités exclusives	53
2-c) Les probabilités inclusives	55
2-d) Sections efficaces inclusives	59

Chapitre 3 : INFLUENCE DE LA CHARGE DE L'AGREGAT A PARTIR DE L'ETUDE DES COLLISIONS ($H+Na_N^{q+}$)

III-1) Diagrammes de corrélation adiabatiques	62
III-2) Sections efficaces d'échange de charge et d'excitation	67
2-a) Processus d'échange de charge	68
2-b) Processus d'excitation	73
III-3) Origine de l'électron excité ou capturé	78
III-4) Importance des processus multi-électroniques	79
III-5) Conclusion	81

Chapitre 4 : INFLUENCE DE LA TAILLE DE L'AGREGAT A PARTIR DE L'ETUDE DES COLLISIONS (H+Na_N)⁺

IV-1) Diagrammes de corrélation adiabatiques	82
IV-2) Sections efficaces d'échange de charge et d'excitation	85
2-a) Processus d'échange de charge	86
2-b) Processus d'excitation	89
IV-3) Origine de l'électron excité ou capturé	93
IV-5) Conclusion	94
ARTICLE N° 1	

Chapitre 5 : ETUDE DE LA COLLISION (Na₉⁺ + Cs)

V-1) Principe de l'expérience	95
V-2) Modèle <i>Landau-Zener</i>	97
V-3) Diagrammes de corrélation diabatiques	100
V-4) Sections efficaces d'échange de charge	102
V-5) Sections efficaces d'excitation	106
V-6) Importance des processus multi-électroniques	108
V-7) Conclusion	110
ARTICLE N° 2	

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 111

ANNEXES

Annexe A	115
Annexe B	119
Annexe C	124
Annexe D	127
Annexe E	131

BIBLIOGRAPHIE 136

INTRODUCTION

Le but de cette thèse est l'étude théorique des processus d'échange de charge et d'excitation lors d'une collision à basse vitesse d'impact entre un agrégat d'alcalin et un ion ou un atome.

Le mot agrégat signifie une masse formée d'éléments primitivement distincts, unis intimement et solidement entre eux [*Le petit Larousse 2000*]. Ce mot est employé dans plusieurs domaines comme l'informatique, l'économie, l'agronomie et l'astrophysique. Enfin, citons la physique et la physico-chimie. Des domaines qui nous intéressent directement, et où le mot agrégat désigne des édifices comprenant un certain nombre d'atomes «*agrégats atomiques*», ou plus généralement de molécules «*agrégats moléculaires*» comme les agrégats d'eaux $(\text{H}_2\text{O})_N$, liés entre eux par des forces «*généralement*» coulombiennes responsables de la cohésion de l'ensemble. On distingue quatre classes d'agrégats atomiques [1, 2] :

1) *Les agrégats de Van der Waals* : Cette classe d'agrégats est constituée d'atomes de gaz rares liés par des forces du type dipôle - dipôle induit (*Van der Waals*). Nous avons comme exemple les agrégats Ar_N et Xe_N . L'ordre de grandeur de l'énergie de liaison pour ce type d'agrégats est compris entre 0.01 et 0.1 eV. [3-6].

2) *Les agrégats ioniques* : Dans ce type d'agrégats, les forces d'interaction sont coulombiennes entre les sites chargés positivement et ceux chargés négativement. Par exemple dans les agrégats de chlorure de sodium $(\text{Na}_n^+ \text{Cl}_n^-)$, l'électron de valence 3s de l'atome de sodium passe entièrement sur l'atome de chlore afin d'y compléter la couche externe, lequel gagne une charge (-). Le sodium devient positivement chargé (+). L'énergie de la liaison ionique est de l'ordre de quelques électron-volts [7, 8].

3) *Les agrégats covalents* : Par exemple le Fullerenes (C_{60}) ou les petits agrégats carbonés C_N^+ . Les électrons sont partiellement délocalisés dans le volume de l'agrégat, comme pour les semi-conducteurs, ou les agrégats de type carbone-carbone. La liaison est forte et son ordre de grandeur est de 1 à 5 eV [9-11].

4) *Les agrégats métalliques* : Dans ce cas nous avons deux types d'agrégats :

- Les agrégats des métaux nobles : comme Au_N , Ag_N ou Cu_N . Pour les atomes qui constituent ces agrégats, la surface de *Fermi* n'est pas sphérique. La liaison est forte, son ordre de grandeur est de quelques eV [12-14].
- Les agrégats des métaux simples : par exemple Na_n ou Li_n . Comme dans un métal, les électrons s'organisent dans des bandes d'énergies dont la dernière occupée porte le nom de bande de conduction. La surface de *Fermi* pour ces atomes est sphérique. La cohésion de ce type d'agrégat est assurée par l'interaction électrostatique entre les électrons de valence délocalisés et les cœurs ioniques. Il faut noter ici, que les agrégats métalliques sont particulièrement sensibles aux champs électriques et magnétiques extérieurs. L'énergie de liaison est de l'ordre de 0.5 eV [15-18] pour les alcalins.

Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement aux agrégats métalliques neutres et chargés, constitués d'atomes alcalins. Pour un alcalin, les électrons autres que l'électron de valence, appelés électrons de cœur, remplissent complètement des couches définies par la structure électronique du gaz rare de taille inférieur. Par exemple, l'atome de sodium, contient 11 électrons. Les 10 électrons de cœur représentent la structure électronique du Néon [Ne] (*10 électrons en couches fermés* : $1s^2, 2s^2$ et $1p^6$), l'électron de valence est un $3s^1$.

Les petits agrégats sont produits par condensation tronquée d'une vapeur. La plus simple des sources [2, 17, 18] est celle qui produit la détente supersonique d'une vapeur ou d'un gaz d'une zone de haute pression vers une zone de très basse pression à travers une buse de diamètre très faible. La détente produit le refroidissement brutal et le début de condensation de la matière. Cette technique est utilisée aussi bien pour les agrégats de gaz rares, de molécules que pour les métaux et les semi-conducteurs. On peut produire des agrégats déposés sur des surfaces, insérés dans des matrices (matrice de verre par exemple) ou un faisceau d'agrégats libres. Les travaux expérimentaux sur les agrégats métalliques libres ont débuté au tout début des années 80, avec les expériences de *Knight et al* [19]. Ils ont en particulier, analysé le spectre de masse des agrégats de sodium, produits par la technique décrite ci-dessus (Figure 1).

Spectre de masse

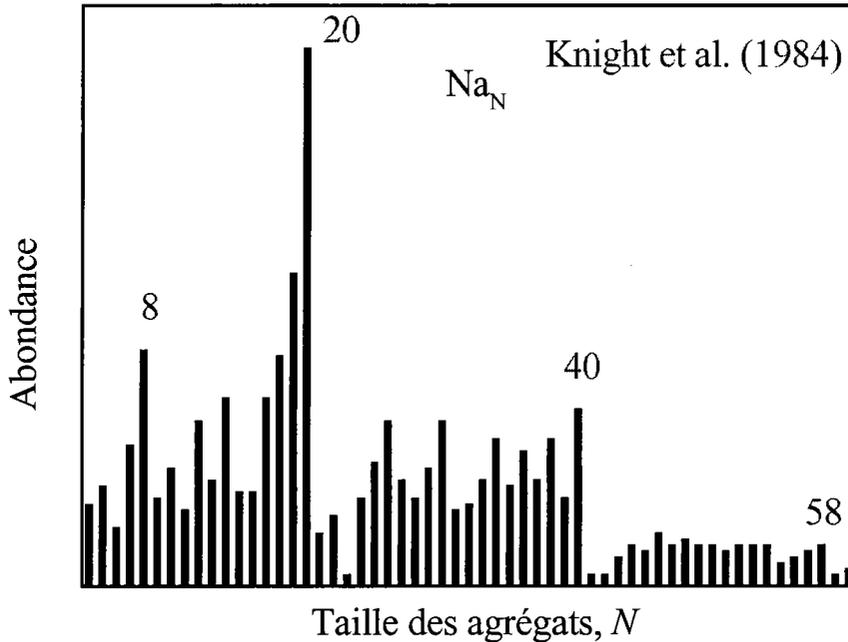


Figure 1. Spectre de masse des agrégats de sodium.

Cette figure montre que les agrégats de 8, 20 et 40 atomes sont les plus abondants, donc les plus stables. Pour expliquer ces résultats expérimentaux *Ekardt* [20] a proposé un modèle théorique permettant de calculer les énergies de l'état fondamental des agrégats Na_N . Il a supposé que Les cœurs ioniques de l'agrégat peuvent être modélisés par [21] :

- *Une sphère de rayon R.* Les agrégats métalliques les plus stables ont une géométrie quasi-sphérique, pour laquelle l'énergie totale est minimale. Le volume de l'agrégat est proportionnel à N , soit $R = r_s \cdot N^{1/3}$, où r_s est le rayon de *Wigner-Seitz* [22] (pour les agrégats de Sodium $r_s = 4$ u.a.).
- *Une densité de charge constante ρ à l'intérieur de cette sphère.*

Ce modèle dit du *Jellium* sphérique décrit l'interaction entre les électrons quasi libres de l'agrégat et le fond ionique. Pour décrire les interactions électron-électron, *Ekardt* a utilisé un potentiel de *Hartree*. La résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un agrégat de N atomes de sodium a montré que les nombres N (8, 20, 40, ..) des électrons correspondants aux agrégats les plus abondants dans le spectre de masse (figure 1) remplissent complètement une

ou plusieurs couches électroniques [23] et rendent l'agrégat stable par rapport aux autres. Comme le montre la figure suivante :

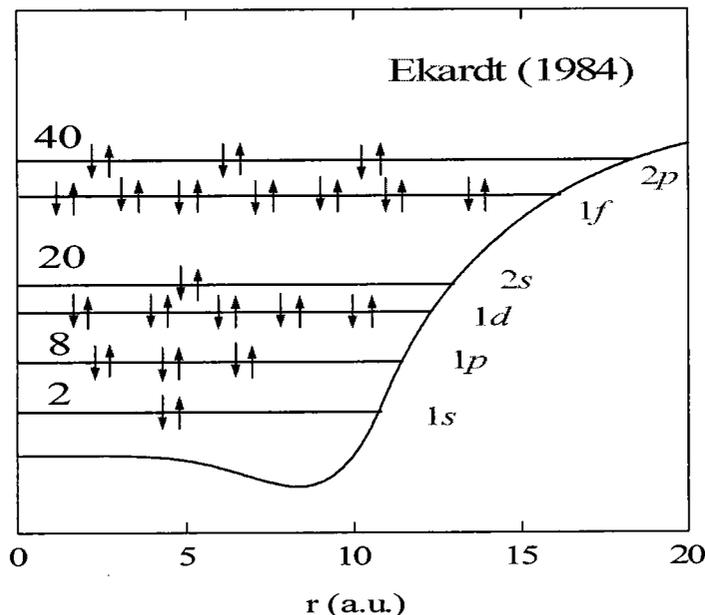


Figure 2. Application du modèle en couche nucléaire aux agrégats métalliques.

L'équation de *Schrödinger* à N corps peut être résolue seulement pour des très petits systèmes. Les méthodes de la chimie quantique liées à l'approximation de *Hartree-Fock* ont été utilisées pour étudier la structure des petits agrégats jusqu'à 10 ions [24]. Des systèmes plus grands demandent des techniques plus efficaces comme la *Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)*. Elle représente un outil très efficace dans les calculs auto-consistents de la structure électronique [25, 26].

Dans un solide métallique, les électrons de valence interagissent entre eux et avec les cœurs ioniques. En considérant que la densité électronique est lentement variable à l'intérieur du solide métallique, on applique l'*Approximation de la Densité Locale (LDA ≡ Local Density Approximation)* [22, 27] pour étudier leur état fondamental. Cette image a été généralisée aux agrégats métalliques, en considérant les électrons de valence comme "*quasi-libres*". Par conséquent, un agrégat de N atomes d'alcalin va avoir N électrons quasi libres et N cœurs ioniques. Cette propriété nous permet de traiter les électrons de valence quantiquement via l'approximation de la densité locale (*LDA*). En effet, le comportement coulombien des potentiels est très important dans nos études, parce que l'interaction entre l'ion (l'atome) et l'agrégat se passe loin de la surface de ce dernier. Or la *LDA* n'assure pas ce comportement. Pour cela, nous avons appliqué la correction d'auto-interaction développée par *Perdew* et

Zunger [28]. Les électrons des cœurs ioniques sont considérés comme gelés à l'intérieur de l'agrégat.

Les processus d'échange de charge et d'excitation sont bien connus dans les collisions atomiques (collisions avec ions et molécules), et aussi dans les collisions ion (atome)–surface. Le but de ce travail est d'étudier ces processus dans le cas des collisions avec les agrégats qui sont, jusque là mal connus.

Nous avons parlé des différentes approximations utilisées pour décrire l'agrégat. Pour étudier la collision même, nous distinguons, comme pour une collision ion–atome, trois régimes de vitesses d'impact [29] :

- Le régime de haute vitesse où la vitesse du projectile (vitesse de collision) v_c est beaucoup plus grande que la vitesse caractéristique de l'électron capturé v_e .
- Le régime des vitesses intermédiaires où $v_c \approx v_e$.
- Le régime de basse vitesse où $v_c \ll v_e$.

Dans notre étude nous nous plaçons dans le régime de basse vitesse. Nos vitesses d'impact sont comprises entre 0.01 u.a. et 0.14 u.a., la vitesse de *Fermi* la plus petite est celle de l'atome de Cs (dans la collision $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$) qui est de l'ordre de 0.53 u.a.. Pour traiter ce régime, une des méthodes les plus efficaces est la *méthode moléculaire*. Celle-ci suppose que les électrons ont le temps de s'adapter à la position instantanée des noyaux. L'ensemble formant à l'instant t une quasi-molécule.

Notre système collisionnel agrégat–ion (atome) contient N électrons quasi libres. La résolution de l'équation de *Schrödinger* à N électrons est trop compliquée pour N grand. Pour cela, nous appliquerons, comme dans les collisions atomiques, le modèle à électrons indépendants (*IEM* \equiv *Independent Electrons Model*). Dans le cadre de ce modèle (*IEM*), nous utiliserons le formalisme des probabilités inclusives pour calculer par la suite les sections efficaces "*inclusives*".

Le temps de collision sera $\tau_{\text{col}} = 2.b/v_{\text{col}} \approx 10^{-14}$ s [30, 31]. Le temps caractéristique τ_v associé à la vibration des atomes de sodium à l'intérieur de l'agrégat est de l'ordre de 10^{-13} s [32]. Ce temps est très grand comparé avec τ_{col} . Par conséquent, on peut considérer que le fond ionique de l'agrégat reste gelé pendant la collision.

Outre le processus de transfert de charge, nous avons considéré le processus d'excitation. L'excès d'énergie induit par excitation relaxe au bout d'un temps de vie $\tau_{\text{rel}} \approx 10^{-13} - 10^{-12}$ s au travers le couplage électron–phonon [33].

De plus, nous nous plaçons dans le cadre de l'*approximation du paramètre d'impact*. Nous considérons que le projectile suit une trajectoire rectiligne [34].

Ce manuscrit est constitué de 5 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation du modèle théorique, dans lequel sera présentée l'étude quantique et semi-classique de la collision dans l'approximation moléculaire. La description de l'agrégat y sera abordée.

Le deuxième chapitre présente les techniques qui permettent de résoudre les équations de la collision ainsi que le formalisme des probabilités inclusives qui nous sert à calculer les sections efficaces.

Dans le troisième chapitre nous présentons des résultats concernant la collision entre un projectile H^+ et une série iso électronique d'agrégats chargés ayant 20 électrons actifs « Na_{19}^- , Na_{20} , Na_{21}^+ et Na_{22}^{++} ». *L'intérêt ici est d'étudier le comportement des sections efficaces de transfert de charge et d'excitation en fonction de la charge de la cible (effet de charge)*.

Dans le quatrième chapitre nous présentons des résultats concernant la collision entre un projectile H^+ et une série d'agrégats neutres à couches fermées « Na_8 , Na_{20} , Na_{40} et Na_{92} ». *L'intérêt ici est d'étudier le comportement des sections efficaces de transfert de charge et d'excitation en fonction de la taille de l'agrégat (effet de la taille)*.

En fait, l'absence de résultats expérimentaux concernant les collisions proton–agrégats d'alcalin nous a amené à faire une autre série de calculs, qui traite la collision ($Na_9^+ + Cs$), que nous présentons dans le cinquième chapitre. Nous avons choisi de traiter de cas de collision car il a été l'objet d'une étude expérimentale réalisée par *Bréchignac et al* [35, 36]. Nous comparons également avec les travaux théoriques de *Knospe et al* [37] basés sur la dynamique moléculaire quantique.

Chapitre 1

MODELE THEORIQUE DE LA COLLISION

Notre système collisionnel agrégat-ion (atome) contient N électrons quasi-libres. Pour N grand, on ne peut pas résoudre exactement l'équation de *Schrödinger* totale. Nous utilisons pour résoudre ce problème le modèle à électron indépendant (*IEM* \equiv *The Independent Electron Model*). En effet, pour pouvoir appliquer cette approximation, nous négligeons la répulsion électronique. Ce modèle consiste à remplacer l'hamiltonien exacte du système à N électrons H_N par une somme de N hamiltoniens à un électron. On écrit :

$$H_N = \sum_{i=1}^N H(i) \quad (\text{I-1})$$

Où $H=T+V$ est l'hamiltonien mono-électronique. T et V sont respectivement les opérateurs énergie cinétique et énergie potentielle.

L'étude de la collision se ramène, alors, à résoudre N équations de *Schrödinger* mono-électroniques dépendantes du temps :

$$H\psi(\vec{r},t) = i\frac{d}{dt}\psi(\vec{r},t) \quad (\text{I-2})$$

Dans le cadre du modèle *IEM*, nous allons utiliser le formalisme des probabilités inclusives (voir chapitre II) pour étudier les transitions électroniques, qui sont des processus multi-électroniques.

Nous présentons dans ce chapitre, le modèle théorique utilisé pour l'étude des processus d'échange de charge et d'excitation lors d'une collision à basse vitesse d'un agrégat avec un atome ou un ion. Nous nous sommes limités au régime des basses énergies, régime où la vitesse du projectile est plus petite que la vitesse de l'électron capturé ou excité. Une des méthodes pour traiter ce type de collision est *l'approximation moléculaire* [30].

La figure (I-1) montre l'image moléculaire "mono-électronique" de la collision. L'électron e se trouve dans le champs de la quasi-molécule ion (atome)-agrégat.

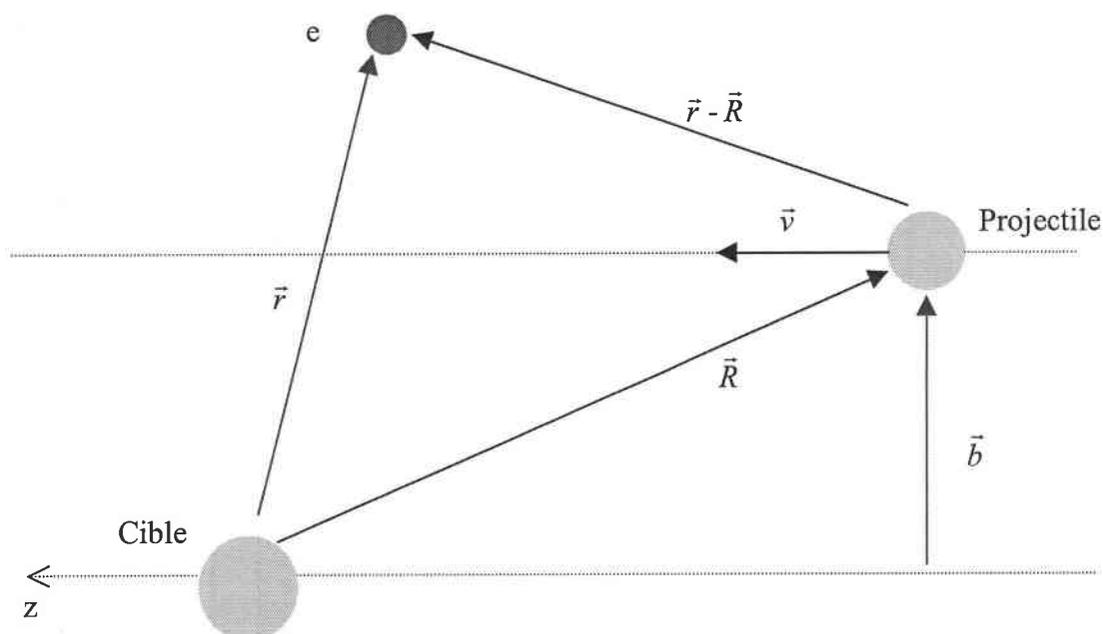


Figure I-1 : Image moléculaire de la collision ion (atome)-agrégat.

v est la vitesse du projectile (vitesse de collision), b est le paramètre d'impact

R est la distance entre les deux corps A et B.

Dans les deux premières parties de ce chapitre nous allons développer une étude quantique et semi-classique de la collision. Dans la troisième partie, nous décrivons l'agrégat, en utilisant l'approximation de la densité locale avec la correction d'auto interaction (*LDA-SIC*). Dans la quatrième partie, nous écrivons le potentiel de l'ion (ou l'atome) projectile, et nous terminerons le chapitre avec une conclusion générale.

I-1) ETUDE QUANTIQUE DE LA COLLISION

Dans notre modèle, on considère un électron e dans le champ de deux corps A et B. Les interactions coulombiennes qui existent entre les trois particules sont connues, et ne dépendent que des distances entre elles.

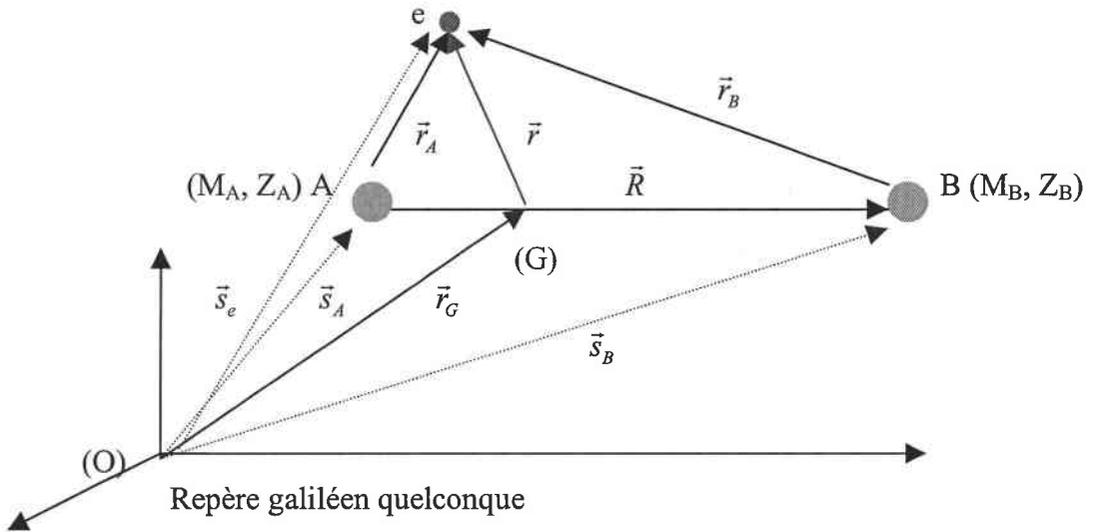


Figure I-2 : Représentation du système à trois corps dans un repère galiléen quelconque d'origine O. Le point G est le centre de masse des deux corps A et B.

Dans le repère (O), l'hamiltonien H (I-1) du système à trois corps s'écrit [38] :

$$H = -\frac{1}{2M_A} \Delta_{\vec{s}_A} - \frac{1}{2M_B} \Delta_{\vec{s}_B} - \frac{1}{2m_e} \Delta_{\vec{s}_e} + V(\vec{r}_A) + V(\vec{r}_B) + V(\vec{R}) = T + V(\vec{r}_A) + V(\vec{r}_B) + V(\vec{R}) \quad (\text{I-1-1})$$

Où :

$V(\vec{r}_{A,B})$ et $V(\vec{R})$ sont les interactions entre l'électron et les corps A et B respectivement ainsi qu'entre les deux corps A et B.

$-\frac{1}{2M_i} \Delta_{\vec{s}_i}$ ($i=A, B, e$) sont les termes cinétiques.

L'hamiltonien donné par l'expression (I-1-1) est écrit dans un repère galiléen quelconque. On cherche à séparer les deux mouvements électronique et nucléaire. Pour cela, on commence par chercher à repérer le mouvement des électrons par rapport au centre de masse des deux corps A et B, d'où le système de coordonnées choisi $(\vec{OG}, \vec{R}, \vec{r})$.

La distance internucléaire $R \left(= \left| \vec{AB} \right| \right)$ ne dépend pas du repère choisi, elle est invariante par translation de l'origine des coordonnées électroniques.

1-a) SEPARATION DES MOUVEMENTS ELECTRONIQUE ET NUCLEAIRE

Dans le repère lié au centre de masse des deux corps A et B, on décompose l'hamiltonien H (I-1-1) sous la forme :

$$H = H_G + \mathcal{N}$$

Où H_G est l'hamiltonien lié au repère galiléen (O).

Le point G, centre de masse des deux corps A et B est défini par :

$$\begin{cases} M_A \vec{GA} + M_B \vec{GB} = \vec{0} \\ \vec{AG} + \vec{GB} = \vec{R} \end{cases}$$

On en déduit :

$$\begin{cases} \vec{GA} = -\frac{M_B}{M_A + M_B} \vec{R} \\ \vec{GB} = \frac{M_A}{M_A + M_B} \vec{R} \end{cases} \quad (\text{I-1-2})$$

Soit α_G tel que :

$$\alpha_G \vec{R} = \vec{GA} + \vec{GB} \quad \Rightarrow \quad \alpha_G = \frac{M_A - M_B}{M_A + M_B} \quad (\text{I-1-3})$$

Nous allons exprimer l'hamiltonien H dans le trièdre (fig I-2) lié au point G ($G, \overrightarrow{OG}, \vec{r}, \vec{R}$). Pour cela, on définit les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} \overrightarrow{OG} = \vec{r}_G \\ M = M_A + M_B \\ \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \\ \mu_e = \frac{M m_e}{M + m_e} \end{array} \right. \quad (\text{I-1-4})$$

Où M est la masse totale des deux corps A et B, μ et μ_e sont respectivement les masses réduites associées à (M_A, M_B) et (M, m_e) .

A partir des équations (I-1-2) et (I-1-3) on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \overrightarrow{GA} = (\alpha_G - 1) \frac{\vec{R}}{2} = -\frac{M_B}{M_A + M_B} \vec{R} \\ \overrightarrow{GB} = (\alpha_G + 1) \frac{\vec{R}}{2} = \frac{M_A}{M_A + M_B} \vec{R} \end{array} \right.$$

A partir de la figure I-2, on écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{s}_A + \vec{R} = \vec{s}_B \\ \vec{r}_G = \frac{M_A \vec{s}_B + M_B \vec{s}_A}{M_A + M_B} \\ \vec{r} = \vec{s}_e - \vec{r}_G \end{array} \right.$$

Les vecteurs \overrightarrow{OG} , \vec{r} et \vec{R} sont les axes du trièdre lié au centre de masse G. Nous voulons les écrire en fonction des coordonnées électronique et nucléaire \vec{s}_e , \vec{s}_A et \vec{s}_B du système à trois corps dans le repère galiléen (O) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_G = \left(\frac{1 + \alpha_G}{2} \right) \vec{s}_A + \left(\frac{1 - \alpha_G}{2} \right) \vec{s}_B \\ \vec{R} = -\vec{s}_A + \vec{s}_B \\ \vec{r} = -\left(\frac{1 + \alpha_G}{2} \right) \vec{s}_A - \left(\frac{1 - \alpha_G}{2} \right) \vec{s}_B + \vec{s}_e \end{array} \right. \quad (\text{I-1-5})$$

Nous exprimons les opérateurs $\Delta_{\vec{s}_A}, \Delta_{\vec{s}_B}, \Delta_{\vec{s}_e}$ en fonction des opérateurs $\Delta_{\vec{r}_G}, \Delta_{\vec{r}}, \Delta_{\vec{R}}$.

Nous avons :

$$\vec{\nabla}_{\vec{s}_i} = \frac{\partial}{\partial \vec{s}_i} \Big|_{\vec{s}_j, \vec{s}_k} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}_G} \Big|_{\vec{r}, \vec{R}} \left(\frac{\partial \vec{r}_G}{\partial \vec{s}_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \Big|_{\vec{r}, \vec{r}_G} \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial \vec{s}_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \Big|_{\vec{r}_G, \vec{R}} \left(\frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{s}_i} \right) \quad (\text{I-1-6})$$

Avec : (i, j, k)=(A, B, e)

Les équations (I-1-5) et (I-1-6) donnent :

$$\begin{cases} \vec{\nabla}_{\vec{s}_A} = -\frac{1+\alpha_G}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}} - \vec{\nabla}_{\vec{R}} + \frac{1+\alpha_G}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}_g} \\ \vec{\nabla}_{\vec{s}_B} = -\frac{1-\alpha_G}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}} + \vec{\nabla}_{\vec{R}} + \frac{1-\alpha_G}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}_g} \\ \vec{\nabla}_{\vec{s}_e} = \vec{\nabla}_{\vec{r}} \end{cases} \quad (\text{I-1-7})$$

Par conséquent :

$$\begin{cases} \frac{1}{2M_A} \Delta_{\vec{s}_A} = \frac{M_A}{2M^2} \Delta_{\vec{r}} + \frac{1}{2M_A} \Delta_{\vec{R}} + \frac{M_A}{2M} \Delta_{\vec{r}_g} + \frac{1}{M} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} - \frac{1}{M} \vec{\nabla}_{\vec{r}_g} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} + \frac{M_A}{M^2} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_g} \\ \frac{1}{2M_B} \Delta_{\vec{s}_B} = \frac{M_B}{2M^2} \Delta_{\vec{r}} + \frac{1}{2M_B} \Delta_{\vec{R}} + \frac{M_B}{2M} \Delta_{\vec{r}_g} - \frac{1}{M} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} + \frac{1}{M} \vec{\nabla}_{\vec{r}_g} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} - \frac{M_B}{M^2} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_g} \\ \frac{1}{2m_e} \Delta_{\vec{s}_e} = \frac{1}{2m_e} \Delta_{\vec{r}} \end{cases} \quad (\text{I-1-8})$$

En remplaçant les opérateurs $\Delta_{\vec{s}_A}, \Delta_{\vec{s}_B}$ et $\Delta_{\vec{s}_e}$ par leurs expressions données en (I-1-8), on trouve que l'opérateur énergie cinétique s'écrit comme :

$$T = -\frac{1}{2M} \Delta_{\vec{r}_G} - \frac{1}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} - \frac{m_e + M}{2m_e M} \Delta_{\vec{r}} + \frac{1}{M} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_G} = T_G + T' \quad (\text{I-1-9})$$

Où :

$$\begin{cases} T' = -\frac{1}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} - \frac{1}{2\mu_e} \Delta_{\vec{r}} + \frac{1}{M} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_G} \\ T_G = -\frac{1}{2M} \Delta_{\vec{r}_G} \end{cases} \quad (\text{I-1-10})$$

Dans l'expression (I-1-9) de T, il apparaît un terme $\frac{1}{M} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \vec{\nabla}_{\vec{r}_G}$. Ce terme empêche la séparation effective des mouvements. Il représente l'erreur que l'on commet [30, 38] en confondant le centre de masse du système total avec le centre de masse G des deux corps A et B. Puisque la masse de l'électron m_e est très faible devant la masse totale M des deux noyaux A et B, cette erreur sera considérée comme négligeable. Nous retrouvons le même type d'approximation en $1/M$ dans l'équation *Eikonale*.

Donc :

$$H(\vec{r}, \vec{R}, \vec{r}_G) = -\frac{1}{2M} \Delta_{\vec{r}_G} - \frac{1}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} - \frac{1}{2\mu_e} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}_A) + V(\vec{r}_B) + V(\vec{R}) \quad (\text{I-1-12})$$

Qu'on peut décomposer comme :

$$H(\vec{r}, \vec{R}, \vec{r}_G) = H_G(\vec{r}_G) + \aleph(\vec{r}, \vec{R})$$

Avec:

$$\begin{cases} H_G(\vec{r}_G) = -\frac{1}{2M} \Delta_{\vec{r}_G} \\ \aleph(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{1}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} - \frac{1}{2\mu_e} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}_A) + V(\vec{r}_B) + V(\vec{R}) \end{cases} \quad (\text{I-1-13})$$

Nous avons séparé à $1/M$ près le mouvement du centre de masse du mouvement électronique et nucléaire. Par conséquent, les fonctions d'ondes de l'hamiltonien H s'écrivent :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, \vec{r}_G) = \varphi_G(\vec{r}_G) \varphi_{\aleph}(\vec{r}, \vec{R})$$

Où :

- $\varphi_{\aleph}(\vec{r}, \vec{R})$ est fonction propre de l'hamiltonien \aleph .
- $\varphi_G(\vec{r}_G)$ est fonction propre de l'hamiltonien H_G .

Avec:

$$-\frac{1}{2M} \Delta_{\vec{r}_G} \varphi_G(\vec{r}_G) = E_G \varphi_G(\vec{r}_G) \quad (\text{I-1-14})$$

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} - \frac{1}{2\mu_e} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}_A) + V(\vec{r}_B) + V(\vec{R}) \right) \varphi_{\aleph}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\aleph} \varphi_{\aleph}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I-1-15})$$

L'énergie totale du système à trois corps est :

$$E_{\text{tot}} = E_G + E_N$$

La solution $\varphi_G(\vec{r}_G)$ de (I-1-14) est une onde plane [39, 40]. Le problème à résoudre est l'équation (I-1-15).

1-b) EXPRESSION DE L'HAMILTONIEN \mathcal{H} DANS UN REPERE MOBILE LIE AUX NOYAUX

Nous avons séparé, avec une bonne approximation, le mouvement électronique et nucléaire du mouvement de centre de masse en écrivant l'hamiltonien total H (I-1-13) dans un repère lié aux corps A et B et supposé fixe (X, Y, Z) . Or, les deux corps sont animés d'un mouvement rotationnel, donc, il va falloir réécrire l'opérateur énergie cinétique totale dans un repère lié aux corps A et B (x, y, z) , mais animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe internucléaire R .

Le système (X, Y, Z) s'exprime en fonction de (x, y, z) grâce aux angles d'Euler $(\lambda, \theta, 0)$ [39] (Figure I-3).

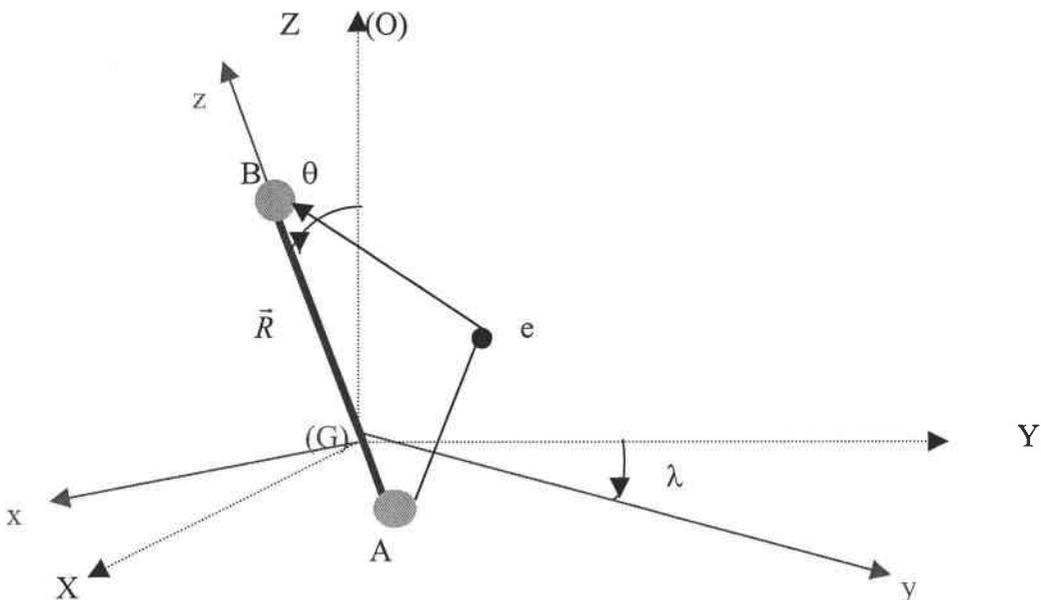


Figure I-3 : Représentation schématique de la rotation du repère lié aux noyaux A et B.

Soit :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = R_y(\theta).R_z(\lambda) \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (\text{I-1-16})$$

A partir de (I-1-16) on écrit :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \lambda & -\cos \theta \sin \lambda & -\sin \theta \\ \sin \lambda & \cos \lambda & 0 \\ \sin \theta \cos \lambda & -\sin \theta \sin \lambda & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (\text{I-1-17})$$

Nous avons :

$$\vec{\nabla}_{\bar{r}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \vec{r}}}_{\text{repère fixe}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \vec{r}}}_{\text{repère mobile}} \quad (\text{I-1-18})$$

$$\Delta_{\bar{r}} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} \quad (\text{I-1-19})$$

Nous avons également :

$$\begin{cases} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \theta}}_{\text{rep. fixe}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \theta}}_{\text{rep. mobile}} + \left(\frac{\partial x}{\partial \theta} \right) \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial \theta} \right) \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{\partial z}{\partial \theta} \right) \frac{\partial}{\partial z} \\ \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda}}_{\text{rep. fixe}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda}}_{\text{rep. mobile}} + \left(\frac{\partial x}{\partial \lambda} \right) \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial \lambda} \right) \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{\partial z}{\partial \lambda} \right) \frac{\partial}{\partial z} \end{cases} \quad (\text{I-1-20})$$

A partir des équations (I-1-17), le système (I-1-20) s'écrit :

$$\begin{cases} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \theta}}_{\text{rep. fixe}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \theta}}_{\text{rep. mobile}} - z \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial z} \\ \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda}}_{\text{rep. fixe}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda}}_{\text{rep. mobile}} + \cos \theta \cdot y \frac{\partial}{\partial x} - \cos \theta \cdot x \frac{\partial}{\partial y} - \sin \theta \cdot z \frac{\partial}{\partial y} + \sin \theta \cdot y \frac{\partial}{\partial z} \end{cases} \quad (\text{I-1-21})$$

Soit en fonction des opérateurs L_x , L_y et L_z [39, 40] comme :

$$\begin{cases} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \theta}}_{rep. fixe} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \theta}}_{rep. mobile} - iL_y \\ \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda}}_{rep. fixe} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda}}_{rep. mobile} - \cos \theta \cdot iL_z + \sin \theta \cdot iL_x \end{cases} \quad (I-1-22)$$

On en déduit :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - L_y^2 - i \frac{\partial}{\partial \theta} L_y + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{i}{\operatorname{tg} \theta} L_y \quad (I-1-23)$$

$$\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} = \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} + i \cos \theta L_z \right)^2 - L_x^2 - \frac{2i}{\sin \theta} L_x \frac{\partial}{\partial \lambda} + \cot \theta (L_z L_x + L_x L_z)$$

Comme :

$$[L_z, L_x] = iL_y \Rightarrow L_z \cdot L_x - iL_y = L_x \cdot L_z \Rightarrow L_z \cdot L_x + L_x \cdot L_z = 2L_x \cdot L_z + iL_y$$

Donc :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \underbrace{\Delta_{\vec{R}}}_{rep. fixe} &= -\frac{1}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{1}{2\mu \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{2\mu \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} + i \cos \theta L_z \right)^2 \\ &+ \frac{1}{2\mu} \left\{ L_x^2 + \frac{2i}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \lambda} L_x - \frac{i}{\operatorname{tg} \theta} L_y - \frac{2}{\operatorname{tg} \theta} L_x L_z \right\} \end{aligned} \quad (I-1-24)$$

L'hamiltonien \aleph (I-1-15) devient :

$$\begin{aligned} \aleph(\vec{r}, \vec{R}) &= -\frac{1}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{1}{2\mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} + i \cos \theta L_z \right)^2 \right\} \\ &+ \frac{1}{2\mu} \left\{ L_x^2 + L_y^2 + iL_y \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{2i}{\sin \theta} L_x \frac{\partial}{\partial \lambda} - 2 \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} L_x L_z \right\} \\ &- \frac{1}{2\mu_e} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}_A) + V(\vec{r}_B) + V(\vec{R}) \end{aligned} \quad (I-1-25)$$

On peut donc écrire :

$$\mathfrak{H}(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{1}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + T_r + T_c + H_{el} \quad (\text{I-1-26})$$

Avec:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_r = -\frac{1}{2\mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial^2 \theta} + \frac{1}{\text{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} + i \cos \theta L_z \right)^2 \right\} \\ T_c = \frac{1}{2\mu} \left\{ L_x^2 + L_y^2 + i L_y \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{2i}{\sin \theta} L_x \frac{\partial}{\partial \lambda} - \frac{2}{\text{tg} \theta} L_x L_z \right\} \\ H_{el} = -\frac{1}{2\mu_e} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}_A) + V(\vec{r}_B) + V(\vec{R}) \end{array} \right. \quad (\text{I-1-27})$$

L'hamiltonien \mathfrak{H} s'écrit comme une somme de quatre termes :

Les deux termes $H_{el} - \frac{1}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right)$ ne dépendent que de \vec{r} et R. Les deux termes

T_r et T_c dépendent eux des angles d'Euler λ et θ .

Nous montrerons par la suite que l'opérateur T_r à comme fonction propre la fonction de la toupie symétrique $F^{K,M}(\theta, \lambda)$, et l'opérateur T_c donne les couplages dynamiques.

1-c) EQUATION DE LA COLLISION

(I-1-27) nous donne l'équation de *Schrödinger* mono-électronique :

$$H_{el}(\vec{r}, R) \varphi_{el}^{n,M}(\vec{r}, R) = E_{n,M}(R) \varphi_{el}^{n,M}(\vec{r}, R) \quad (\text{I-1-28})$$

Où $E_{n,M}(R)$ est l'énergie électronique pour une distance internucléaire R. Nous rappelons que le nombre quantique M (projection du moment cinétique sur l'axe z), est une valeur propre de l'opérateur L_z :

$$L_z \varphi_{el}^{n,M}(\vec{r}, R, M) = M \varphi_{el}^{n,M}(\vec{r}, R, M) \quad (\text{I-1-29})$$

Le terme T_r dans l'expression (I-1-27) a pour solution les fonctions de la toupie symétrique [41] $F^{K,M}(\theta, \lambda)$:

$$T_r F^{K,M}(\theta, \lambda) = \left[\frac{K(K+1) - M^2}{2\mu} \right] F^{K,M}(\theta, \lambda) \quad (\text{I-1-30})$$

$K(K+1)$ est la valeur propre de l'opérateur \mathbf{K}^2 , où \vec{K} est l'opérateur moment cinétique total du système [39] avec $\vec{K} = \vec{L} + \vec{P}$. \vec{L} est le moment cinétique (orbitale) des électrons, \vec{P} est le moment cinétique des noyaux.

Nous cherchons la solution de l'équation de *Schrödinger* :

$$\mathfrak{N} \varphi_{\mathfrak{N}}^{n,M,K}(\vec{r}, R) = E_{\mathfrak{N}} \varphi_{\mathfrak{N}}^{n,M,K}(\vec{r}, R) \quad (\text{I-1-31})$$

Où $E_{\mathfrak{N}}$ est l'énergie du système à trois corps.

La fonction $\varphi_{\mathfrak{N}}(\vec{r}, R) \equiv \varphi_{\mathfrak{N}}^{n,M,K}(\vec{r}, R)$ solution de \mathfrak{N} peut être développée sur une base constituée par le produit des fonctions électroniques et de la toupie symétrique :

$$\varphi_{\mathfrak{N}}^{n,M,K}(\vec{r}, R) = \sum_{n',M'} \varphi_{el}^{n',M'}(\vec{r}, R) F^{K,M'}(\theta, \lambda) \frac{\chi^{n',M'}(R)}{R} \quad (\text{I-1-32})$$

A partir de (I-1-26) et (I-1-32), nous avons :

$$\sum_{n',M'} \left(-\frac{1}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + H_{el} + T_r + T_c \right) \varphi_{el}^{n',M'}(\vec{r}, R, M') F^{K,M'}(\theta, \lambda) \frac{\chi^{n',M'}(R)}{R} = \sum_{n',M'} E \varphi_{el}^{n',M'}(\vec{r}, R, M') F^{K,M'}(\theta, \lambda) \frac{\chi^{n',M'}(R)}{R} \quad (\text{I-1-33})$$

En tenant compte des équations (I-1-28) et (I-1-30), et après développement de l'équation (I-1-33), on trouve :

$$\frac{d^2}{dR^2} \chi^{n,M}(R) + \left[2\mu(E_{\mathfrak{N}} - E_{n,M}(R)) - (K(K+1) - M^2) \right] \chi^{n,M}(R) = \sum_{n',M'} \chi^{n',M'}(R) \langle U_{n,M} | 2\mu T_c - \frac{\partial^2}{\partial R^2} | U_{n',M'} \rangle - 2 \sum_{n',M'} \frac{d}{dR} \chi^{n',M'}(R) \langle U_{n,M} | \frac{\partial}{\partial R} | U_{n',M'} \rangle \quad (\text{I-1-34})$$

Avec:

$$U_{n',M'}(\vec{r}, R, \theta, \lambda) = \varphi_{el}^{n',M'}(\vec{r}, R) F^{K,M'}(\theta, \lambda)$$

L'équation (I-1-34) est L'équation générale de la collision.

1-d) COUPLAGES DYNAMIQUES

Le second terme de l'équation (I-1-34) avec les équations (I-1-27) nous donnent :

$$2\mu T_c - \frac{\partial^2}{\partial R^2} = \left\{ L_x^2 + L_y^2 + iL_y \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{2i}{\sin \theta} L_x \frac{\partial}{\partial \lambda} - \frac{2}{\operatorname{tg} \theta} L_x L_z \right\} - \frac{\partial^2}{\partial R^2} = 2\mu(H_1 + H_2)$$

Le terme de droite s'écrit comme une somme de deux termes H_1 et H_2 avec :

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{1}{2\mu} \left(L_x^2 + L_y^2 - \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) \\ H_2 &= \frac{1}{2\mu} \left(iL_y \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{2i}{\sin \theta} L_x \frac{\partial}{\partial \lambda} - \frac{2}{\operatorname{tg} \theta} L_x L_z \right) \end{aligned} \quad (\text{I-1-35})$$

La partie H_1 ne dépend pas des angles d'Euler θ et λ . Par contre le deuxième terme H_2 s'écrit en fonction de ces angles. Les deux termes H_1 et H_2 correspondent à deux types de couplages différents.

1-d-1) COUPLAGE RADIAL

Nous avons $L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2$, donc :

$$H_1 = \frac{1}{2\mu} \left(L^2 - L_z^2 - \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right)$$

L'élément de matrice du couplage relatif au terme H_1 est :

$$\langle U_{n,M} | H_1 | U_{n',M'} \rangle = \frac{1}{2\mu} \left\{ \langle U_{n,M} | L^2 | U_{n',M'} \rangle - \langle U_{n,M} | L_z^2 | U_{n',M'} \rangle - \langle U_{n,M} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | U_{n',M'} \rangle \right\} \quad (I-1-36)$$

Ce qui donne :

$$\langle U_{n,M} | H_1 | U_{n',M'} \rangle = \frac{1}{2\mu} \left\{ (L(L+1) - M^2) \langle U_{n,M} | U_{n',M'} \rangle - \langle U_{n,M} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | U_{n',M'} \rangle \right\}$$

Les fonctions $\{ U_{n,M} \}$ sont des fonctions orthogonales par rapport au nombre quantique M [30]. Les éléments de matrice donnés par l'équation (I-1-39) sont non nuls si et seulement si $M=M'$.

A partir de l'équation (I-1-34), nous avons la partie radiale qui s'écrit comme :

$$\sum_{n',M'} 2\mu \chi^{n',M'}(R) \langle U_{n,M} | H_1 | U_{n',M'} \rangle - 2 \sum_{n',M'} \frac{d\chi^{n',M'}(R)}{dR} \langle U_{n,M} | \frac{\partial}{\partial R} | U_{n',M'} \rangle$$

Ce couplage dit "*couplage radial*" dépend uniquement de la distance internucléaire R. Il n'agit que sur des états qui ont le même nombre quantique M ($M=M'$). Il représente physiquement la déformation du nuage électronique lorsque la distance R varie au cours de la collision.

1-e-2) COUPLAGE ROTATIONNEL

On peut interpréter le terme H_2 dans (I-1-35) comme la partie qui définit le couplage rotationnel. Il représente la déformation du nuage électronique moléculaire lors de la rotation de la molécule. En fait, le terme H_2 s'exprime en fonction des opérateurs L_x et L_y . On peut le décomposer sous forme d'une combinaison linéaire des opérateurs L^+ et L^- . avec :

$$\begin{cases} L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-) \\ L_y = \frac{1}{2i}(L_+ - L_-) \end{cases}$$

Sachant que :

$$L_{\pm} | U_{n',M'}(\vec{r}, R, \theta, \lambda) \rangle = (L(L+1) - M'(M' \pm 1))^{\frac{1}{2}} | U_{n',M' \pm 1}(\vec{r}, R, \theta, \lambda) \rangle$$

Le terme H_2 dépend des angles d'Euler, il agit donc, sur la partie angulaire. Il couplera les états de symétries différentes tel que $\Delta M = 1$. *J.H. Van Vleck* a montré en 1929 [42] que :

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{el}^{n,M}(\vec{r}, R, M) F^{K,M}(\theta, \lambda) | H_2 | \varphi_{el}^{n',M'}(\vec{r}, R, M') F^{K',M'}(\theta, \lambda) \rangle \\ & \propto \frac{1}{R^2} \left\{ \langle \varphi_{el}^{n,M}(\vec{r}, R, M) | L_y | \varphi_{el}^{n',M' \pm 1}(\vec{r}, R, M' \pm 1) \rangle \right\} \end{aligned}$$

1-e) APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

Dans l'approximation de *Born-Oppenheimer* [38-40, 43-45], on peut séparer le mouvement électronique du mouvement des noyaux. L'hamiltonien du système à trois corps \mathfrak{H} (I-1-13) s'écrit comme une somme d'un hamiltonien mono-électronique H_{el} et d'un hamiltonien nucléaire H_N : $\mathfrak{H} = H_{el} + H_N$.

Les électrons sont décrits dans le cadre de la mécanique quantique. Par contre, les noyaux peuvent être décrits soit quantiquement ou par la mécanique classique. Comme $m_e \ll M$ (M est la masse des noyaux), la vitesse électronique est beaucoup plus grande que la vitesse des noyaux. Par conséquent, nous allons traiter le mouvement nucléaire dans le cadre de la mécanique classique en supposant que le projectile suit une trajectoire rectiligne.

En toute rigueur, l'approximation de *Born-Oppenheimer* [38, 44], consiste à annuler tous les termes de couplage. L'électron reste donc, au cours de la collision, dans son état initial. Ceci se traduit, en particulier par la condition (Eq. I-1-34) :

$$\langle U_{n,M} | \frac{\partial}{\partial R} | U_{n',M'} \rangle = 0 \quad (I-1-37)$$

ce qui implique :

$$\forall (n, M) \quad \int \varphi_{el}^{n,M}(\vec{r}, R, M) \frac{\partial}{\partial R} \varphi_{el}^{n',M'}(\vec{r}, R, M') d\vec{r} = 0 \quad (I-1-38)$$

Nous avons $\forall (n, M)$ $\frac{\partial}{\partial R} \varphi_{el}^{n',M'}(\vec{r}, R, M')$ est orthogonal à la base $\{\varphi_{el}^{n,M}(\vec{r}, R, M)\}_{n,M}$ donc :

$\frac{\partial}{\partial R} \varphi_{el}^{n',M'}(\vec{r}, R, M') = 0$. Par conséquent, les fonctions $\varphi_{el}^{n',M'}(\vec{r}, R, M')$ sont indépendantes de la distance internucléaire R , et donc les énergies $E_{n,M}(R)$ varient comme le potentiel $V(\vec{R}) + V(\vec{r}_A) + V(\vec{r}_B)$.

I-2) ETUDE SEMI-CLASSIQUE DE LA COLLISION

2-a) INTRODUCTION

La longueur d'onde électronique de *De Broglie* [39, 40] λ_{el} est de l'ordre de la variation du potentiel (de l'ordre de Å), ce qui nous permet de traiter les électrons quantiquement. Comme la masse M des deux noyaux A et B est beaucoup plus grande que la masse m_e de l'électron ($M \approx 1800.m_e$), la longueur d'onde nucléaire de *De Broglie* λ_n est beaucoup plus petite que λ_{el} . Le mouvement nucléaire peut être traité classiquement. Ce modèle appelé semi-classique sépare les mouvements électronique et nucléaire.

2-b) DETERMINATION DE L'EQUATION SEMI-CLASSIQUE DE LA COLLISION

Dans le repère lié au centre de masse (G) des deux noyaux A et B, nous avons l'équation de *Schrödinger* [I-1-13] :

$$\mathfrak{N} \varphi_{\mathfrak{N}}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\mathfrak{N}} \varphi_{\mathfrak{N}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I-2-1})$$

Avec

$$\mathfrak{N} = -\frac{1}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + H_{el}$$

L'hamiltonien mono-électronique H_{el} est donné par la relation (I-1-27) :

$$H_{el} = -\frac{1}{2\mu_e} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}_A) + V(\vec{r}_B) + V(\vec{R})$$

Ecrivons $\varphi_{\mathfrak{N}}(\vec{r}, \vec{R})$ sous la forme :

$$\varphi_{\mathfrak{N}}(\vec{r}, \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I-2-2})$$

Où le vecteur d'onde \vec{k} dans le plan de la collision (\vec{R}, \vec{v}) s'écrit comme :

$$\vec{k} = \sqrt{2\mu E_{\mathfrak{N}}} \frac{\vec{v}}{v} = \mu \vec{v} \quad (\text{I-2-3})$$

En remplaçant (I-2-2) dans (I-2-1), on obtient :

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu}(\Delta_{\vec{R}} + 2i\vec{k}\vec{\nabla}_{\vec{R}}) + H_{el} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0$$

Soit encore :

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu}\Delta_{\vec{R}} - i\vec{v}\vec{\nabla}_{\vec{R}} + H_{el} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (I-2-4)$$

La distance internucléaire R est une fonction du temps t [R ≡ R(t)]. On écrit :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\vec{R}} &= \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \Big|_{\vec{r}} = \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{\vec{r}} \left(\frac{\partial t}{\partial \vec{R}} \right) \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{\vec{r}} &= \vec{\nabla}_{\vec{R}} \cdot \frac{\partial \vec{R}}{\partial t} = \vec{\nabla}_{\vec{R}} \cdot \vec{v} \end{aligned}$$

Où $\vec{v} \equiv \vec{v}_{\vec{R}} = \frac{d\vec{R}}{dt}$.

La masse réduite μ est définie (I-1-4) par $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \approx M$. Comme nous l'avons mentionné auparavant (1-a), notre approximation est à $1/M$ près. Ceci nous permet de négliger le terme en $1/\mu$ dans l'équation (I-2-4). La fonction, est une solution de l'équation semi-classique "Eikonale" :

$$\left(H_{el} - i \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{\vec{r}} \right) \psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (I-2-5)$$

$$R \equiv R(t) \quad \Rightarrow \quad \psi(\vec{r}, \vec{R}) \equiv \psi(\vec{r}, t)$$

En premier temps, nous avons à résoudre l'équation de *Schrödinger* mono-électronique dans le cadre de l'approximation *Born-Oppenheimer* (BO) (1-f) :

$$H_{el} \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) = E_n(t) \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) \quad (I-2-6)$$

On obtient, pour chaque distance internucléaire R , et pour chaque énergie électronique adiabatique $E_n(t)$ un ensemble de fonctions d'ondes électroniques $\{\varphi_{el}^n(\vec{r}, t)\}$. Cet ensemble forme une base moléculaire de *Born-Oppenheimer*.

Dans l'approximation semi-classique, le problème de base est de résoudre l'équation *Eikonale* (I-2-5). Pour cela nous développons les fonctions $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ sur la base moléculaire de *Born-Oppenheimer* $\{\varphi_{el}^n(\vec{r}, t)\}$. On écrit :

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) C_n(t) e^{-i \int H_{n,n}(t') dt'} \quad (\text{I-2-7})$$

Les énergies moléculaires $H_{n,n}(t)$ sont données par la relation :

$$H_{n,n}(t) = \langle \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) | H_{el} | \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) \rangle$$

La matrice $H_{n,n}(t)$ est diagonale. Ses éléments représentent le réseau des courbes de potentiel moléculaire adiabatique.

On remplace (I-2-7) dans (I-2-5). On obtient alors le système d'équations couplées :

$$i \frac{d}{dt} C_m(t) = \sum_{n \neq m} C_n(t) \{ A_{m,n}(t) + H_{m,n}(t) \} e^{-i \int [H_{m,m}(t') - H_{n,n}(t')] dt'} \quad (\text{I-2-8})$$

Avec:

$$A_{m,n}(t) = \langle \varphi_{el}^m(\vec{r}, t) | -i \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) \rangle \quad (\text{I-2-9})$$

Les équations (I-1-34) et (I-2-8) quantique et semi-classique de la collision sont des équations différentielles couplées. Le calcul des termes de couplages est indispensable pour pouvoir calculer par la suite les sections efficaces d'échange de charge et d'excitation.

Dans notre modèle moléculaire, nous avons considéré notre système constitué de trois corps (fig I-1), un électron dans le champ de deux noyaux. Dans le cadre de ce modèle, nous allons développer (dans le chapitre II) les états moléculaires *BO* (I-2-6) sur une base atomique à deux centres constituée d'*orbitales de type gaussiennes cartésiennes*.

2-c) EXPRESSION DE L'EQUATION SEMI-CLASSIQUE DE LA COLLISION DANS UN REPERE LIE AUX NOYAUX

La relation (I-2-9) donne l'expression des éléments de matrice $A_{n,m}(t)$ dans un repère fixe (lié au point G, centre de masse des deux noyaux A et B). Comme dans le cas quantique, nous allons écrire cette équation dans un repère mobile lié aux noyaux. Les éléments de matrice $H_{n,m}(t)$ ne dépendent que du temps t. Ils sont donc invariants par rotation de la molécule. Les noyaux (A et B) sont traités classiquement. Leur trajectoire est donc en général de type conique, elle est définie dans le plan de collision (XGZ). Ce mouvement classique des noyaux va introduire, en plus de la trajectoire, la notion du paramètre d'impact que je développerai dans le paragraphe suivant.

Soit x et z deux axes qui appartiennent au plan de la collision. L'axe y est perpendiculaire à ce plan. On passe du repère (X, Y, Z) au repère (x, y, z) lié aux noyaux, par une rotation $R(\alpha)$ d'axe y. L'opérateur de rotation est :

$$R_y(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

Soit :

$$\begin{cases} x = X \cos \alpha - Z \sin \alpha \\ z = X \sin \alpha + Z \cos \alpha \end{cases} \quad (\text{I-2-10})$$

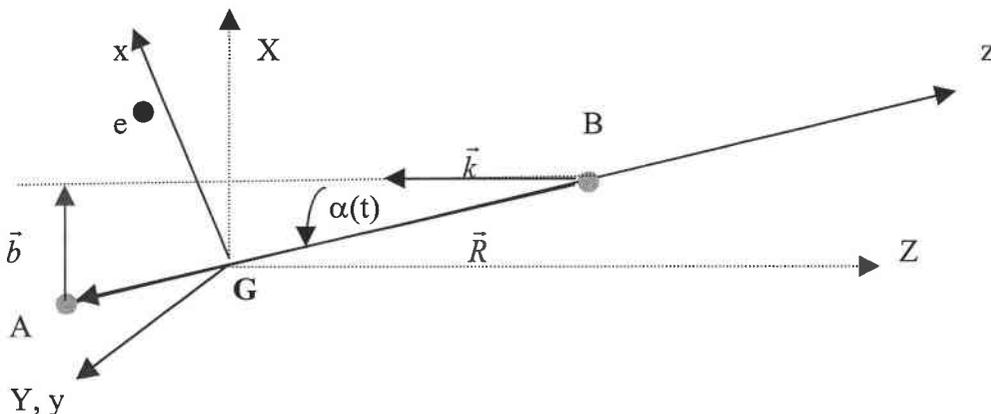


Figure. I-4: Représentation schématique de la rotation du repère lié aux noyaux.

Les paramètres α et R dépendent du temps t . On écrit donc :

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}}_{\text{rep. fixe}} \Big|_{\vec{r}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial t}}_{\text{rep. mobile}} \Big|_{\vec{r}} + \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right) \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right) \frac{\partial}{\partial z} =$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial t} \right) \underbrace{\frac{\partial}{\partial R}}_{\text{rep. mobile}} \Big|_{\vec{r}} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right) \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{\partial z}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial}{\partial z} \right\}$$

A partir de (I-2-10), on écrit :

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}}_{\text{rep. fixe}} \Big|_{\vec{r}} = \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right) \underbrace{\frac{\partial}{\partial R}}_{\text{rep. mobile}} \Big|_{\vec{r}} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right) \left\{ -z \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial z} \right\}$$

Nous avons :

$$\begin{cases} v_R = \frac{\partial R}{\partial t} \\ \dot{\alpha} = \frac{\partial \alpha}{\partial t} \\ iL_y = z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \end{cases}$$

On en déduit :

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}}_{\text{rep. fixe}} \Big|_{\vec{r}} = v_R \underbrace{\frac{\partial}{\partial R}}_{\text{rep. mobile}} \Big|_{\vec{r}} - i\dot{\alpha} L_y \quad (\text{I-2-11})$$

En passant du repère (X, Y, Z) au repère (x, y, z) , et en utilisant la relation (I-2-11), l'opérateur $A_{m,n}(t)$ s'écrit sous la forme :

$$A_{m,n}(t) = -iv_R \left\langle \varphi_{el}^m(\vec{r}, t) \left| \frac{\partial}{\partial R} \right|_{\vec{r}(x,y,z)} \right| \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) \rangle - \dot{\alpha} \left\langle \varphi_{el}^m(\vec{r}, t) \left| L_y \right| \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) \right\rangle \quad (\text{I-2-12})$$

Nous retrouvons ici la même structure de couplage que dans le cas quantique. Dans l'équation (I-2-12), on peut définir :

- $\langle \varphi_{el}^m(\vec{r}, t) | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) \rangle$ comme le couplage radial lié aux états électroniques de même symétrie (le même nombre quantique M).
- $\langle \varphi_{el}^m(\vec{r}, t) | L_y | \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) \rangle$ comme le couplage rotationnel, qui couple les états de symétries différentes tel que : $\Delta M = \pm 1$.

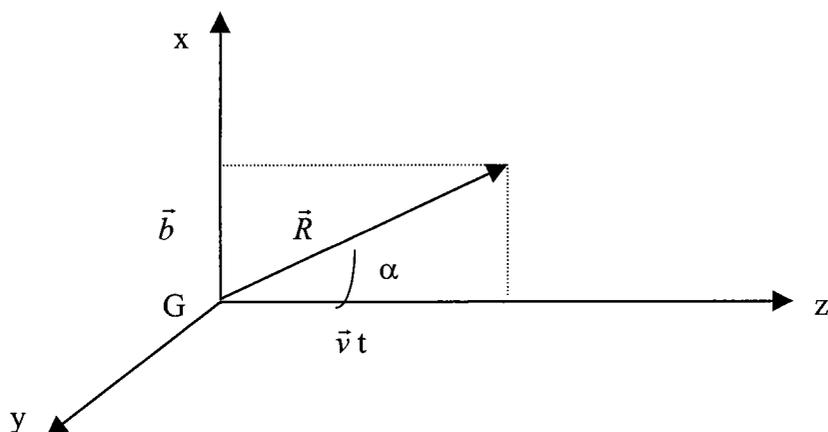
2-d) APPROXIMATION DU PARAMETRE D'IMPACT AVEC UNE TRAJECTOIRE RECTILIGNE

Contrairement à la rotation définie dans la section (I-1b), nous avons ici une rotation de la molécule avec une symétrie cylindrique autour de l'axe Gz, qui est colinéaire avec la distance internucléaire R. Pour une raison de simplification, nous avons supposé que le projectile suit une trajectoire rectiligne.

Le vecteur \vec{R} s'écrit sous la forme :

$$\vec{R} = \vec{b} + \vec{v}t$$

\vec{b} est le paramètre d'impact.



Dans le plan de collision (xGz), on définit respectivement les vecteurs paramètre d'impact et vitesse de collision par :

$$\vec{b} = (b \cos \alpha, b \sin \alpha):$$

$$\vec{v}_R = (v_R \sin \alpha, v_R \cos \alpha).$$

L'opérateur $\partial/\partial t$ peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial R}{\partial t} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial \alpha}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \alpha} \\ &= v_R \cdot \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial z}{\partial t} \frac{\partial \alpha}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \alpha} \end{aligned} \quad (\text{I-2-13})$$

On a : $\text{tg} \alpha = b/z$ et $z = R \cdot \cos \alpha$. Par conséquent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial R}{\partial t} = v_R \\ \frac{\partial z}{\partial t} = v_z = v_R \cdot \cos \alpha \\ \frac{\partial \alpha}{\partial z} = -\cos^2 \alpha \frac{b}{z^2} = -\frac{b}{\left(\frac{z}{\cos \alpha}\right)^2} = -\frac{b}{R^2} \end{array} \right.$$

La relation (I-2-13) s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} = v_R \frac{\partial}{\partial R} - \frac{b v_z}{R^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \quad (\text{I-2-14})$$

La relation (I-2-12) s'écrit, dans ce cas, sous la forme :

$$A_{m,n}(t) = -i v_R \left\langle \varphi_{el}^m \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \varphi_{el}^n \right\rangle + v_z \frac{b}{R^2} \left\langle \varphi_{el}^m \left| L_y \right| \varphi_{el}^n \right\rangle \quad (\text{I-2-15})$$

Comme: $\vec{R} = \vec{b} + \vec{z} \quad \Rightarrow \quad v_R = v_z \frac{z}{R}$

On remplace v_R et α par leur expression dans l'équation (I-2-12) :

$$A_{m,n}(t) = -i v_z \frac{z}{R} \left\langle \varphi_{el}^m \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \varphi_{el}^n \right\rangle + v_z \frac{b}{R^2} \left\langle \varphi_{el}^m \left| L_y \right| \varphi_{el}^n \right\rangle \quad (\text{I-2-16})$$

On remarque que le couplage rotationnel est multiplié par bv_z/R^2 . Pour des grandes valeurs de R il devient négligeable.

2-e) DIABATISATION

Dans un premier temps, nous avons à résoudre l'équation de *Schrödinger* mono-électronique (I-2-6) dans le cadre de l'approximation *Born-Oppenheimer* (BO) (1-f) :

$$H_{el} \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) = E_n(t) \varphi_{el}^n(\vec{r}, t)$$

La résolution de cette équation nous donne pour chaque distance internucléaire R :

- L'ensemble des fonctions d'ondes mono-électronique $\{\varphi_{el}^n(\vec{r}, t)\}$, qu'on développe sur une base atomique à deux centres constituée d'*orbitales de type gaussiennes «cartésiennes»* (GTO).
- Les énergies (BO) $E_n(R)$ qui représentent l'ensemble des courbes d'énergie *adiabatiques*.

Du point de vu théorique, à partir de ces énergies adiabatiques et des couplages radiaux entre les états électroniques correspondants, on peut étudier la dynamique de la collision en résolvant l'équation générale de la collision (I-2-12). Mais, en traçant les courbes de potentiel adiabatiques, on trouve qu'il y a des zones de rapprochement entre les courbes. comme le montre les figures suivantes :

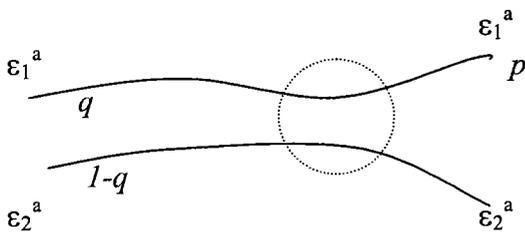


Figure a

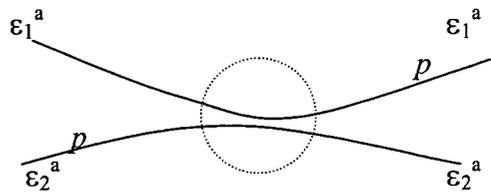


Figure b

Où ε_i^a est l'énergie adiabatique de l'état i . Les figures a et b montrent deux situations différentes. Dans la figure a, il y a un croisement évité entre les deux courbes de l'énergie potentielle adiabatique ε_1^a et ε_2^a . Si la probabilité p est la condition initiale à la voie d'entrée ε_1^a , cette probabilité se partage à la sortie entre les deux voies ε_1^a et ε_2^a . Par conséquent, on trouve une probabilité q correspondante à ε_1^a et $1-q$ pour ε_2^a .

Dans la figure b, il y a un pseudo croisement entre les deux courbes d'énergies adiabatiques ε_1^a et ε_2^a . Si p est la condition initiale à la voie d'entrée ε_1^a , cette probabilité passe "presque" entièrement à la voie de sortie ε_2^a via ce pseudo croisement.

Par conséquent, pour le cas b, on obtient dans les couplages radiaux entre les deux états électroniques correspondants, un pique qui est très proche d'une fonction δ .

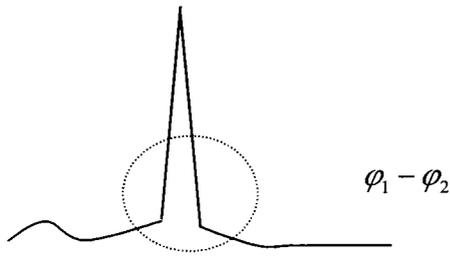
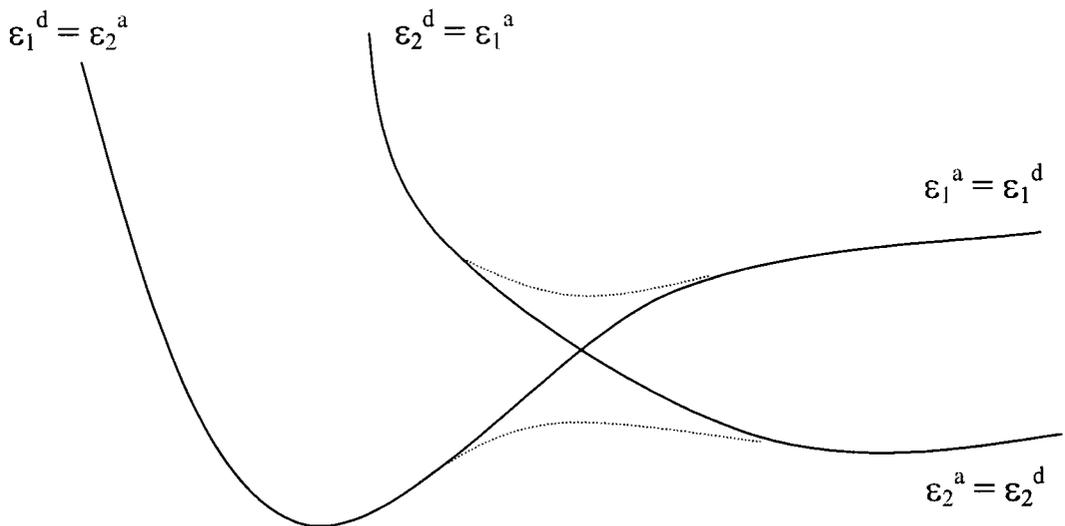


Figure c

La présence de ces piques quasi δ dans les couplages radiaux pose un problème d'instabilité numérique lors de la résolution de l'équation de la collision (I-2-8). Pour résoudre cette difficulté numérique, on utilise *la méthode de diabatisation*. Cette solution consiste à chercher une nouvelle représentation d'états dans laquelle le couplage radial doit être dans cette zone de l'espace faible.

Cependant, comme les fonctions d'ondes adiabatiques sont bien représentatives du problème dans la région asymptotique, puisqu'elles sont fonctions propres de l'hamiltonien électronique, on impose à cette nouvelle base d'être confondue avec l'ancienne en dehors de la région du pseudo-croisement. On appellera cette nouvelle représentation "*représentation diabatique*".

Si on reprend comme exemple un système à deux voies, on peut adopter le modèle de *NIKITIN* [46]. On suppose, selon ce modèle, qu'on peut passer de la représentation adiabatique à la représentation diabatique par une simple rotation de l'angle α dans l'intervalle $[0, \pi/2]$.



Soit:

$\varepsilon_1^a, \varepsilon_2^a$ deux énergies adiabatiques

$\varepsilon_1^d, \varepsilon_2^d$ deux énergies diabatiques

Les énergies potentielles *diabatiques* et *adiabatiques* sont respectivement représentées en trait plein et pointillé.

L'opérateur de rotation est défini par la matrice :

$$\Omega(\alpha(R)) = \begin{pmatrix} \cos \alpha(R) & -\sin \alpha(R) \\ \sin \alpha(R) & \cos \alpha(R) \end{pmatrix}$$

L'angle $\alpha(R)$ est lié au couplage radial (I-2-12) par la relation :

$$\alpha(R) = \int_R^\infty \langle \varphi_{el}^1 | \frac{\partial}{\partial R'} | \varphi_{el}^2 \rangle dR'$$

Les fonctions d'ondes électroniques φ_{el}^1 et φ_{el}^2 correspondent respectivement aux énergies adiabatiques ε_1^a et ε_2^a .

On obtient les énergies diabatiques à partir des énergies adiabatiques en utilisant l'opérateur de rotation comme suit :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1^d \\ \varepsilon_2^d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha(R) & -\sin \alpha(R) \\ \sin \alpha(R) & \cos \alpha(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1^a \\ \varepsilon_2^a \end{pmatrix}$$

On obtient :

$$\begin{cases} \varepsilon_1^d = \cos \alpha(R) \cdot \varepsilon_1^a - \sin \alpha(R) \cdot \varepsilon_2^a \\ \varepsilon_2^d = \sin \alpha(R) \cdot \varepsilon_1^a + \cos \alpha(R) \cdot \varepsilon_2^a \end{cases}$$

Si on ne fait aucune rotation, on a $\alpha = 0$, et donc on obtient :

$$\varepsilon_1^d = \varepsilon_1^a \text{ et } \varepsilon_2^d = \varepsilon_2^a.$$

Si on effectue une rotation de $\alpha = \pi/2$, on obtient :

$$\varepsilon_1^d = -\varepsilon_2^a \text{ et } \varepsilon_2^d = \varepsilon_1^a.$$

Il est clair que pour passer d'un état à un autre il faut effectuer une rotation de $\alpha = \pi/2$.

I-3) DESCRIPTION DE L'AGREGAT3-a) INTRODUCTION

Dans cette partie, nous allons décrire l'agrégat métallique. Dans le cadre de l'approximation locale ($LDA \equiv Local Density Approximation$) nous supposons que l'agrégat métallique est constitué de :

- L'ensemble des noyaux atomiques et électrons de cœur, fortement liés aux noyaux, et formant le cœur ionique ou le fond ionique
- L'ensemble des électrons quasi-libres formés par les électrons de valence de chaque alcalin constituant l'agrégat.

Le rapport de masse entre les électrons de valence et les cœurs ioniques implique que le mouvement des électrons de valence à l'intérieur de l'agrégat est beaucoup plus rapide que le mouvement des cœurs ioniques. Par conséquent, les électrons de valence seront traités quantiquement. Le fond ionique lui, sera traité dans le cadre de la mécanique classique.

A l'intérieur de l'agrégat, l'électron de valence est en interaction avec deux potentiels : le premier est créé par le fond ionique positivement chargé. Il est donné par le modèle du *Jellium* sphérique, que je vais développer par la suite.

Le second est celui créé par les autres électrons de valence. Il est décrit par la mécanique quantique, dans le cadre de la *Théorie de la Fonctionnelle Densité (TFD)*. L'opérateur énergie potentielle pour un électron de valence s'écrit comme suit :

$$V_{LDA} = V_{jel} + V_{TFD}$$

Donc, l'hamiltonien qui décrit un électron dans l'agrégat est :

$$h = -\frac{1}{2}\Delta + V_{LDA}$$

Dans ce cas, l'équation de *Schrödinger* mono-électronique s'écrit :

$$h \varphi_{el}^i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_{el}^i(\vec{r}) \quad (I-3-1)$$

3-b) MODELE DU JELLIUM SPHERIQUE

Le modèle du *Jellium* sphérique [25, 26, 47, 48] consiste à remplacer le fond ionique de l'agrégat par une distribution de charge positive et uniforme à l'intérieur d'une sphère de rayon R coïncidant avec le rayon de l'agrégat. La distribution de charge du fond ionique à l'intérieur de la sphère du *Jellium* est une constante donnée par :

$$\rho_0 = \left(\frac{4\pi}{3} r_s^2 \right)^{-1} \quad (\text{I-3-2})$$

r_s est le rayon de *Weigner Seitz*. Cette densité est nulle à l'extérieur de la sphère.

Le potentiel $V_{jel}(\vec{r})$ d'interaction entre le fond ionique de l'agrégat et un électron i est :

$$V_{jel}(\vec{r}) = \begin{cases} -\frac{N}{2R} \left(3 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) & r \leq R \\ -\frac{N}{r} & r > R \end{cases} \quad (\text{I-3-3})$$

Le rayon R est donné en fonction du rayon de *Weigner Seitz* r_s et du nombre des cœurs ioniques N dans l'agrégat par la relation :

$$R = N^{1/3} \cdot r_s$$

La relation (I-3-3) montre que le potentiel du *Jellium* est un puits de potentiel quasi constant à l'intérieur de l'agrégat ($r \leq R$). Sa profondeur dépend fortement des deux paramètres R et N . r_s est indépendant de N . Il ne dépend que des atomes constituant l'agrégat. Par conséquent, si l'on étudie des agrégats mono-électroniques, la profondeur du potentiel du *Jellium* est proportionnelle à $N^{2/3}$. A l'extérieur de l'agrégat, le potentiel a un comportement coulombien en $(-N/r)$.

3-c) L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA)

Le modèle du *Jellium* sphérique décrit le fond ionique de l'agrégat. La *LDA* décrit les interactions entre les électrons quasi libres.

L'approximation (*LDA*) est basée sur le formalisme de la *Théorie de la Fonctionnelle Densité (TFD)*. Cette dernière écrit l'énergie totale de l'agrégat comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Donc nous écrivons l'énergie totale E comme $E[\rho(\vec{r})]$ [24-26].

Le principe variationnel nous permettra de déterminer la densité de l'état fondamental. L'énergie totale électronique de l'état fondamental s'écrit :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{jel}(\vec{r}) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (I-3-4)$$

Où :

$T[\rho]$ est l'énergie cinétique totale, $\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{jel}(\vec{r})$ l'énergie d'interaction créée par le potentiel du *Jellium*, et $E_H[\rho]$ est l'énergie de *Hartree* définie comme :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (I-3-5)$$

Le terme $E_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange corrélation, qui décrit la partie échange dans l'interaction coulombienne entre les électrons, plus toutes les contributions dues aux corrélations [49, 50]. Ce terme n'est pas connue exactement pour tout système fini de Fermions en interaction. La *LDA* utilise la fonctionnelle d'échange corrélation la plus simple. Dans cette approximation, l'énergie d'échange corrélation est construite à partir de l'énergie d'échange corrélation par électron en un point \vec{r} de l'agrégat $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$.

On modélise $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ comme l'énergie d'échange corrélation par électron d'un gaz infini d'électrons ayant la même densité locale au point \vec{r} .

Donc, l'énergie totale de l'échange corrélation est :

$$E_{xc} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (I-3-6)$$

Cette approximation est excellente si la densité $\rho(\vec{r})$ est lentement variable avec la position électronique \vec{r} .

3-d) LES EQUATIONS DE KOHN - SHAM

L'énergie totale s'écrivant comme une fonctionnelle de la densité électronique, le problème de base revient à calculer cette densité. *Kohn et Sham* [51] ont proposé d'écrire la densité électronique en terme de fonction d'ondes à une particule solution de l'équation *Schrödinger* (I-3-1) :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_{el}^i(\vec{r})|^2 \quad (I-3-7)$$

Par conséquent, la variation de la fonctionnelle $E[\rho]$ peut être faite à partir de la variation des fonctions électroniques $\varphi_i(\vec{r})$. Dans le formalisme de *Kohn-Sham*, la densité électronique de l'état fondamental est déterminée à partir des équations (I-3-1), où le potentiel V_{LDA} est :

$$V_{LDA} = V_H + V_{xc} + V_{jel} \quad (I-3-8)$$

On écrit :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{jel}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \varphi_{el}^i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_{el}^i(\vec{r}) \quad (I-3-9)$$

Le potentiel du *Jellium* V_{jel} est donné par la relation (I-3-3).

Le potentiel V_{xc} est défini comme la dérivée de la fonctionnelle énergie d'échange corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I-3-10)$$

le potentiel de *Hartree* est donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\partial E_H[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (I-3-11)$$

En utilisant pour l'énergie d'échange corrélation la formule donnée par *Gunnarson et Lundquist* [52], le potentiel $V_{xc}(\vec{r})$ prend la forme suivante :

$$V_{xc}(\vec{r}) = -\left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} - 0.0333 \cdot \log \left(1 + \frac{11.4}{r_s(\vec{r})} \right) \quad (I-3-12)$$

Avec: $\frac{4}{3}\pi r_s^3(\vec{r}) = \rho(\vec{r})^{-1}$

En se limitant à la symétrie sphérique, la fonction d'onde à un électron s'écrit :

$$\varphi_{el}^i(\vec{r}) = \frac{P_i(r)}{r} Y_i(\vec{r}) \chi \quad (I-3-13)$$

Avec $i = (n, l, m)$,

$\frac{P_i(r)}{r}$, $Y_i(\vec{r})$ et χ sont respectivement les parties radiale, angulaire et spin de la fonction d'onde électronique.

En remplaçant (I-3-13) dans (I-3-9), on obtient les équations *Kohn–Sham* (KS) radiales pour une configuration i donnée :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{2r^2} + V_{jel}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] P_i(r) = \varepsilon_i P_i(r) \quad (\text{I-3-14})$$

Où ε_i est l'énergie propre de KS à une particule.

3-d-1) COMPORTEMENT ASYMPTOTIQUE DE V_{LDA}

Sachant que (I-3-7) :

$$\int \rho(\vec{r}') d\vec{r}' = \sum_{i=1}^N \underbrace{\int |\varphi_{el}^i(\vec{r}')|^2 d\vec{r}'}_1 = N$$

Le comportement asymptotique du potentiel de *Hartree* donné par la relation (I-3-11) est :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_H(\vec{r}) \cong \frac{\int \rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{r} \cong \frac{N}{r}$$

Pour le potentiel du *Jellium*, la relation (I-3-3) nous donne :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{jel}(\vec{r}) \cong -\frac{N}{r}$$

$$\text{Donc : } \lim_{r \rightarrow \infty} (V_H(\vec{r}) + V_{jel}(\vec{r})) = 0$$

Le comportement asymptotique du potentiel V_{LDA} est donné par V_{xc} . La relation (I-3-12) montre que :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{xc}(\vec{r}) \cong -\left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \propto \frac{1}{r_s(\vec{r})}$$

Donc, le potentiel V_{LDA} n'a pas le bon comportement asymptotique coulombien en $(-\frac{1}{r})$ pour un électron, car il n'interdit pas l'interaction coulombienne avec lui-même. Pour cela, nous allons introduire la correction de l'auto-interaction.

3-d-2) LA CORRECTION D'AUTO INTERACTION

En fait, la somme des énergies propres ε_i KS à une particule ne donne pas l'énergie électronique totale de l'agrégat, car elle sous estime les effets de l'interaction électron-électron (dans le calcul des énergies de *Hartree* et de l'échange corrélation). Dans ce cas, l'énergie totale de l'agrégat s'écrit en fonction des énergies à une particule sous la forme :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r})V_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + E_{ion} \quad (I-3-15)$$

Le problème de l'auto interaction a été soulevé par *Perdew et Zunger* [53]. Il a été appliqué pour la première fois sur les agrégats métalliques par *Stampfli et Benemann* [54]. Depuis, on a appliqué cette méthode appelée (*LDA-SIC*) pour étudier les propriétés de l'état fondamental, et des états excités des petits agrégats métalliques [48]. Le potentiel KS corrigé à un électron pour un état i s'écrit sous la forme :

$$V_{LDA-SIC}^i(\vec{r}) = V_{jel}(\vec{r}) + \int \frac{[\rho(\vec{r}) - \rho_i(\vec{r}')]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] - V_{xc}[\rho_i(\vec{r})] \quad (I-3-16)$$

Où ρ_i est la densité électronique correspondante à l'électron i . Il faut noter ici, que le potentiel V_{SIC}^i donné par la relation (I-3-16) dépend de l'état i .

Pour étudier la collision, nous avons introduit, pour une raison de simplification, un potentiel moyen indépendant de l'état i de l'électron de valence.

3-e) APPROXIMATION DU CHAMP MOYEN

Dans l'approximation du champ moyen, on suppose que les électrons évoluent dans l'agrégat sous l'influence d'un potentiel moyen défini par :

$$V_C(r) = \langle V_{LDA-SIC}(r) \rangle = \frac{1}{N} \sum_i V_{LDA-SIC}^i(r) . n_i \quad (I-3-17)$$

Où n_i est le nombre d'électrons dans l'état occupé i .

Parmi les faits expérimentaux qui justifient cette approximation : le succès du modèle en couche appliqué aux agrégats qui explique la stabilité des agrégats métalliques d'alcalin dont le nombre d'électrons correspond à la fermeture des couches électroniques [20].

Finalement l'hamiltonien à un électron (I-3-1) s'écrit sous la forme :

$$h = -\frac{1}{2}\Delta + V_C(\vec{r}) \quad (\text{I-3-18})$$

La figure I-5 montre le potentiel V_C moyen donné par l'équation (I-3-17).

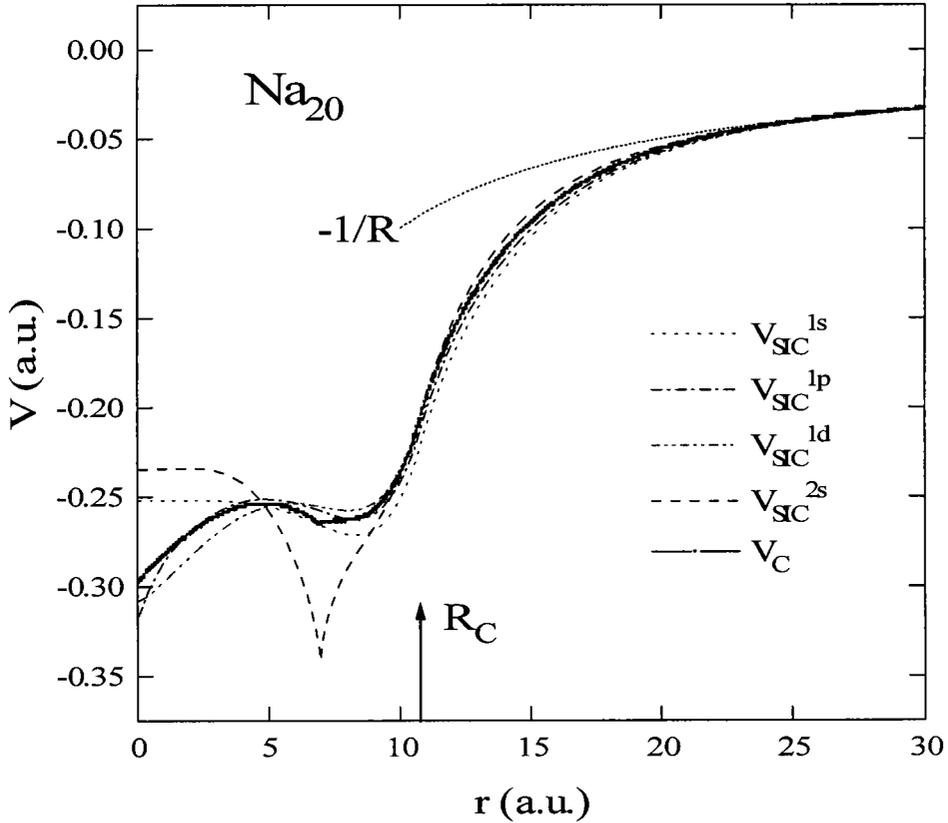


Figure I-5. Les potentiels vus par un électron dans un agrégat Na_{20} . V_{SIC}^i dépend fortement de l'état occupé i . V_C est le potentiel moyen.

Dans le tableau I-1, nous donnons les énergies des états occupés pour l'agrégat Na_{20} , dans les deux approximations LDA et LDA-SIC, ainsi que l'énergie moyenne (I-3-17) en unité atomique (u.a.). Le tableau montre un très bon accord entre l'énergie de l'orbitale 2s (0.141 u.a.) et le potentiel d'ionisation expérimental (0.139 u.a.) [30].

Orbitale	$\varepsilon_i(\text{LDA})$	$\varepsilon_i(\text{LDA-SIC})$	$\langle \varepsilon_i(\text{LDA-SIC}) \rangle$	$\varepsilon_{2s}(\text{expérimentale})$
1s	-0.188	-0.233	-0.230	/
1p	-0.161	-0.199	-0.200	/
1d	-0.126	-0.159	-0.163	/
2s	-0.103	-0.141	-0.150	-0.139

Tableau I-1 : Les énergies des orbitales occupées pour Na_{20} dans les approximations LDA et LDA-SIC, ainsi que les énergies moyennes et expérimentale.

I-4) DESCRIPTION DE L'ION OU DE L'ATOME

Dans cette quatrième partie de ce chapitre, nous allons décrire l'interaction électron-ion ou atome. Nous avons pris H^+ comme ion "projectile". Dans le deuxième cas, nous avons pris le Cs comme atome "cible".

4-a) LE CAS DE H^+

Dans ce premier cas, le projectile est un proton (H^+). L'interaction entre un électron quasi-libre de l'agrégat et le proton H^+ est coulombienne. Le potentiel correspondant prend la forme [31, 32] :

$$V_p = -\frac{1}{|\vec{r}|} \quad (\text{I-4-1})$$

Où r est la distance entre l'électron et le proton (H^+).

4-b) LE CAS DE L'ATOME DE Cs

Dans ce deuxième cas, nous avons pris comme atome "cible" le Cs. Cet atome alcalin contient 54 électrons de cœur et un électron de valence $6s^1$. Pour décrire l'interaction entre l'électron de valence et le cœur Cs^+ , nous utilisons le potentiel modèle de *Klappisch* [57] :

$$V_{Cs^+}(r) = -\frac{N_e}{r} - \frac{(Z_e - N_e)}{r}(1 + \alpha r)e^{-2\alpha r} \quad (\text{I-4-2})$$

Avec :

$N_e = 54$: nombre d'électrons de cœur de l'atome de Cs.

$Z_e = 55$: nombre totale des électrons de Cs.

r : distance entre l'électron et l'ion Cs^+ .

α est une constante, sa valeur est choisie de façon à ce que le potentiel $V_{Cs^+}(r)$ de *Klappisch* reproduit les énergies de l'état fondamentale et excités mono-électroniques expérimentales de Cs. Il a un comportement asymptotique coulombien à grande distance r :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{Cs^+} \cong -\frac{N_e}{r} \quad (I-4-3)$$

Quand l'électron de valence est loin du cœur de l'atome de Cs, il voit un potentiel coulombien crée par les N_e électrons de cœur.

I-5) CONCLUSION DU CHAPITRE 1

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude théorique de la collision agrégat métallique-ion (atome) dans le cadre du modèle *IEM* et de l'approximation moléculaire.

Dans la première et la deuxième partie de ce chapitre, l'hamiltonien d'un système à trois corps (un électron et deux noyaux A et B) est écrit dans un repère mobile lié au centre de masse de A et B. Nous avons déduit l'équation générale de la collision dans les deux cas quantique (I-1-34) et semi-classique (I-2-8). Dans la troisième partie, nous avons défini le potentiel d'interaction entre un électron actif et l'agrégat positivement chargé dans le cadre de l'approximation *LDA-SIC*. Pour cela, nous avons appliqué le modèle du *Jellium* pour décrire le fond ionique, et la théorie de la fonctionnelle densité (*TFD*) pour décrire les interactions entre les électrons quasi-libres. Dans la quatrième partie, nous avons défini le potentiel de l'ion H^+ et de l'atome de Cs. Pour ce dernier cas, nous avons utilisé le potentiel modèle de *Klappisch* (I-4-2).

Chapitre 2

RESOLUTION DES EQUATIONS DE LA COLLISION ET PROBABILITES INCLUSIVES

Ce deuxième chapitre contient deux parties essentielles :

- Dans la première partie, nous allons résoudre les équations de la collision présentées dans le chapitre précédent.
- Dans la deuxième partie, nous allons développer le formalisme des probabilités inclusives. A partir de ces probabilités, nous allons calculer par la suite les sections efficaces d'échange de charge et d'excitation.

II-1) RESOLUTION DES EQUATIONS DE LA COLLISION

1-a) INTRODUCTION

Notre étude de la collision se fait dans un cadre semi-classique défini dans la partie (I-2). Le but de ce chapitre est de résoudre l'équation de la collision (I-2-8). Dans un premier temps, nous devons d'abord résoudre l'équation de *Schrödinger* électronique (I-4-3).

Les équations (I-1-34) et (I-2-8) quantique et semi-classique de la collision sont des équations différentielles couplées. Le calcul des termes de couplage est indispensable pour pouvoir calculer, par la suite, les sections efficaces.

1-b) RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER ELECTRONIQUE

Dans un premier temps, nous résolvons ce système d'équations dans l'approximation de *Born–Oppenheimer (BO)* dans le cadre du modèle à électrons indépendants (I-3-1) :

$$H_{el} \varphi_{el}^i(\vec{r}, R) = E_i(R) \varphi_{el}^i(\vec{r}, R) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II-1-1})$$

Donc, tous les couplages dynamiques sont nuls. La résolution de système d'équation (II-1-1) donne pour chaque distance internucléaire $R [\equiv R(t)]$:

- Les énergies adiabatiques $E_i(R)$.
- Les fonctions d'onde électroniques *BO* $\{\varphi_{el}^i(\vec{r}, R)\}$.

Pour résoudre les équations (II-1-1), nous développons les fonctions d'ondes $\varphi_{el}^i(\vec{r}, t)$ sur une base atomique à deux centres constituée d'orbitales de type gaussiennes (*GTO*) cartésiennes. Les deux centres sont l'agrégat et l'ion (ou l'atome). On écrit :

$$\varphi_{el}^k(\vec{r}, R) = \sum_j^A a_j^k(R) \phi_j + \sum_l^B a_l^k(R) \phi_l \quad (\text{II-1-2})$$

Les fonctions ϕ_j, ϕ_l sont des orbitales de type gaussiennes (*GTO*) cartésiennes définies dans l'annexe A par :

$$\phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) = N_a X_A^{l_a} Y_A^{m_a} Z_A^{n_a} \cdot e^{-\alpha_a \vec{r}_A^2} \quad (\text{II-1-3})$$

A partir de l'équation de Schrödinger (II-1-1), on peut écrire les éléments de la matrice d'énergie adiabatique sous la forme :

$$H_{i,j}(t) = \langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, t) | H_{el} | \varphi_{el}^j(\vec{r}, t) \rangle \quad (\text{II-1-4})$$

Où H_{el} est donné par la relation (I-4-2) :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \Delta + V_C(r) + V_B(r_B) \quad (\text{II-1-5})$$

Donc, l'élément de matrice $H_{i,j}(t)$ peut s'écrire sous la forme :

$$H_{i,j}(t) = \langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, t) | -\frac{1}{2} \Delta | \varphi_{el}^j(\vec{r}, t) \rangle + \langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, t) | V_C(r) | \varphi_{el}^j(\vec{r}, t) \rangle + \langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, t) | V_B(r_B) | \varphi_{el}^j(\vec{r}, t) \rangle \quad (\text{II-1-6})$$

$H_{i,j}(t)$ contient trois termes que je développerai par la suite. Le premier est celui de l'énergie cinétique. Le deuxième et le troisième sont respectivement les éléments de matrices liés aux potentiels de l'agrégat et de l'ion (ou l'atome).

b-1) CALCUL DE L'ENERGIE CINETIQUE

Dans l'équation (II-1-6), le terme qui exprime l'énergie cinétique est :

$$E.C_{i,j} = \left\langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, R) \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \varphi_{el}^j(\vec{r}, R) \right\rangle \quad (\text{II-1-7})$$

Les fonctions d'ondes moléculaires $\{\varphi_{el}^i(\vec{r}, R)\}$ solutions de l'équation BO (II-1-1) s'écrivent comme une combinaison linéaire de GTOs cartésiennes (II-1-2). Alors, l'équation (II-1-7) s'écrit en fonction de GTOs comme :

$$\begin{aligned} I_{E.C} &= \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \phi_j \right\rangle \\ &= N_a N_b \int dX_p dY_p dZ_p \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \left(-\frac{1}{2} \Delta \right) \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \end{aligned} \quad (\text{II-1-8})$$

Les facteurs de normalisation N_a et N_b sont donnés par la relation (A-2) dans l'annexe A. Le produit de deux gaussiennes (GTOs) centrées sur A et B et de poids α_a et α_b respectivement donne à un facteur près une nouvelle gaussienne centrée sur un point P (le barycentre de A et B) définit dans l'annexe A (A-3) par la relation :

$$\vec{P} = \frac{\alpha_a \vec{A} + \alpha_b \vec{B}}{\gamma} \quad \text{avec} \quad \gamma = \alpha_a + \alpha_b$$

Le calcul de $I_{E.C}$ est développé dans l'annexe C. Le résultat final est :

$$\begin{aligned} I_{E.C} &= N_a N_b \left\{ \alpha_a \left[2(l_b + m_b + n_b) + 3 \right] S(l_b, m_b, n_b) - 2\alpha_b \left[S(l_{b+2}, m_b, n_b) + S(l_b, m_{b+2}, n_b) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. S(l_b, m_b, n_{b+2}) \right] - \frac{1}{2} \left[l_b(l_b - 1) S(l_{b-2}, m_b, n_b) + m_b(m_{b-1}) S(l_b, m_{b-2}, n_b) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + n_b(n_b - 1) S(l_b, m_b, n_{b-2}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{II-1-9})$$

où S est le produit scalaire entre deux GTOs centrées sur A et B respectivement. Son expression est donnée dans l'annexe B (B-14) par :

$$S(l_b, m_b, n_b) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) dX_p \cdot dY_p \cdot dZ_p \quad (\text{II-1-10})$$

b-2) CALCUL DE L'ENERGIE POTENTIELLE DE L'AGREGAT

Dans l'équation (II-1-6), l'élément de matrice lié à l'énergie potentielle de l'agrégat est :

$$VA_{i,j} = \langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, t) | V_C(r) | \varphi_{el}^j(\vec{r}, t) \rangle \quad (II-1-11)$$

Le potentiel moyen de l'agrégat V_C donné par (I-3-17) est calculé par une méthode numérique. Nous avons choisi d'utiliser une base de type gaussienne (*GTO*) pour pouvoir résoudre les équations de la collision analytiquement, « *méthode de la chimie quantique* ». Donc, nous allons écrire le potentiel V_C comme une somme de n gaussiennes centrées sur l'agrégat. On écrit :

$$\begin{cases} V_{LDA}(r) \cong \sum_{k=1}^n CI(k).e^{-\beta(k).\vec{r}^2} & r \leq R_{LDA} \\ V_{LDA}(r) \cong -\frac{1}{r} & r > R_{LDA} \end{cases} \quad (II-1-12)$$

R_{LDA} est la distance à partir de laquelle le potentiel de l'agrégat a le comportement coulombien. Comme exemple, pour l'agrégat Na_{20} , le rayon de l'agrégat est $R_C = 10.8$ u.a. et $R_{LDA} \approx 25$ u.a.. Nous avons couplé les deux parties du potentiel $V_{LDA}(r)$ (II-1-12) par une fonction de Fermi développée sur des gaussiennes (*GTOs*) centrées sur l'agrégat. L'équation (II-1-11) est équivalente à :

$$V_{LDA} = N_a N_b \int dX_p . dY_p . dZ_p \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) V_{LDA}(r) \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \quad (II-1-13)$$

L'équation (II-1-13) représente le produit scalaire entre trois gaussiennes. Le résultat de ce calcul est donné par l'équation (E-6) dans l'annexe E.

b-3) CALCUL DE L'ENERGIE POTENTIELLE DE L'ION (ATOME) PROJECTILE

Dans l'équation (I-1-6), l'élément de matrice lié au potentiel de l'ion (ou l'atome) est :

$$VB_{i,j} = \langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, t) | V_B(r_B) | \varphi_{el}^j(\vec{r}, t) \rangle \quad (II-1-14)$$

Donc, nous avons à calculer ces éléments de matrice dans les deux cas où le point B représente un ion H^+ ou un atome de Cs (voir la partie I-4).

1) Le cas d'un ion H^+ :

En fait, dans le cas de l'ion H^+ , le potentiel est assez simple. L'interaction entre l'ion et l'électron est une interaction coulombienne sous forme d'attraction nucléaire. Elle est donnée par le potentiel (I-4-5) :

$$V_{ion}(|\vec{r}_B|) = \frac{1}{r_B} \quad (\text{II-1-15})$$

r_B est la distance entre l'ion H^+ positionné en B et l'électron actif. On écrit dans ce cas (II-1-14) comme :

$$VH_{i,j} = \langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, t) | V_{ion}(|\vec{r}_B|) | \varphi_{el}^j(\vec{r}, t) \rangle \quad (\text{II-1-16})$$

On introduit les *GTOs* cartésiennes (II-1-16) devient :

$$I_{A.N} = N_a \cdot N_b \cdot \int dX_p \cdot dY_p \cdot dZ_p \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \frac{1}{r_B} \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \quad (\text{II-1-17})$$

Ce calcul est développé dans l'annexe D. Le résultat final est donné par les équations (D-12), (D-13), (D-14).

2) Le cas d'un atome de Cs :

Dans ce deuxième cas, nous avons utilisé l'atome de Cs comme projectile. Le potentiel utilisé pour décrire le Cs est le potentiel modèle de *Klappisch* (I-4-8) :

$$V_{Cs^+}(r_B) = -\frac{N_e}{r_B} - \frac{(Z_e - N_e)}{r_B} (1 + \alpha \cdot r_B) e^{-2\alpha \cdot r_B} \quad (\text{II-1-18})$$

A partir de l'équation (II-1-14), nous avons :

$$V(Cs^+)_{i,j} = \langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, t) | V_{Cs^+}(|\vec{r}_B|) | \varphi_{el}^j(\vec{r}, t) \rangle \quad (\text{II-1-19})$$

On introduit les *GTOs*. (II-1-19) devient :

$$\begin{aligned}
 I_{V(Cs^+)} = & -(Z_e - N_e)N_a.N_b \int dX_P.dY_P.dZ_P \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \frac{1}{r} \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) - \\
 & \sum_k C(k)N_a.N_b [N_e \int dX_P.dY_P.dZ_P \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \frac{e^{-\beta(k)\bar{r}}}{r} \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) - \\
 & N_e.\alpha. \int dX_P.dY_P.dZ_P \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) e^{-\beta(k)\bar{r}} \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b)]
 \end{aligned}
 \tag{II-1-20}$$

On peut écrire cette expression sous la forme :

$$V(Cs^+) = S_{\text{skip}0} + \sum C_{\text{mod}}(kkk) [S_{\text{skip}1} + S_{\text{skip}2}]
 \tag{II-1-21}$$

Où les trois termes $S_{\text{skip}0}$, $S_{\text{skip}1}$ et $S_{\text{skip}2}$ sont définis par :

$$\begin{aligned}
 \text{➤ } S_{\text{skip}0} = & -(Z_e - N_e).N_a.N_b. \int dX_P.dY_P.dZ_P \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \frac{1}{r} \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \\
 \text{➤ } S_{\text{skip}1} = & -N_e.N_a.N_b \int dX_P.dY_P.dZ_P \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \frac{e^{-\beta\bar{r}}}{r} \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \tag{II-1-22} \\
 \text{➤ } S_{\text{skip}2} = & -N_e.\alpha.N_a.N_b \int dX_P.dY_P.dZ_P \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) e^{-\beta\bar{r}} \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b)
 \end{aligned}$$

Ces trois intégrales sont calculées dans l'annexe D.

En physique atomique et moléculaire, les nombres quantiques orbitaux qui interviennent dans les calculs collisionnels sont généralement petits ($l \leq 3$). Dans le cas des collisions faisant intervenir des agrégats, ceux-ci peuvent être grands. Par exemple pour la collision ($H^+ + Na_{92}$) nous avons $l_{\text{max}} = 6$. La description de ces états en terme d'orbitales de type gaussiennes ($GTOs$) cartésiennes nécessite l'utilisation de très grandes bases, il est plus astucieux de construire, à partir de $GTOs$ cartésiennes, des orbitales ayant la même symétrie angulaire en l et m que les états que l'on veut décrire. Ces nouvelles orbitales, qui sont directement liées aux nombres quantiques l et m sont appelées orbitales de type gaussiennes *sphériques*. Elles sont données par la relation :

$$\phi_{kj}^{l|m}(\vec{r}) = N_{kj} r^k \exp(-\alpha_j r^2) P_l^{|m|}(\cos\theta) \cos(|m|\phi)
 \tag{II-1-23}$$

θ , ϕ sont les angles habituels des coordonnées sphériques et N_{kj} une constante de normalisation. $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ sont les fonctions de *Legendre* associées. Les coefficients α_j sont calculés à partir de la relation :

$$\alpha_j = 0.00538 \times 1.7^{(j-1)}.$$

Nous utiliserons uniquement des orbitales de type σ ($m=0$) dans nos calculs «nous expliquerons ce choix dans le chapitre 3». Dans ce cas, la relation (II-1-23) devient :

$$\phi_{kj}^l(\vec{r}) = N_{kj} r^k \exp(-\alpha_j r^2) P_l(\cos \theta)$$

On construit d'abord la base en terme de *GTOs* sphériques. Celles-ci sont ensuite convertis en *GTOs* cartésiennes pour effectuer le calcul des énergies moléculaires.

Prenons comme exemple $l = 4$ et $m = 0$. On a :

$$r^4 P_4(\cos \theta) = \frac{1}{8} r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$

Soit :

$$z = r \cos \theta \quad \Rightarrow \quad \cos \theta = \frac{z}{r} \quad \Rightarrow \quad P_4(\cos \theta) = P_4\left(\frac{z}{r}\right)$$

Donc :

$$\begin{aligned} r^4 P_4\left(\frac{z}{r}\right) &= \frac{1}{8} r^4 \left(35 \frac{z^4}{r^4} - 30 \frac{z^2}{r^2} + 3\right) \\ &= \frac{1}{8} (35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4) \end{aligned}$$

Comme : $r^4 = x^4 + y^4 + z^4 + 2(x^2 y^2 + x^2 z^2 + y^2 z^2)$

Alors :

$$r^4 P_4\left(\frac{z}{r}\right) = z^4 + \frac{3}{8} x^4 + \frac{3}{8} y^4 - 3(y^2 z^2 + x^2 z^2) + \frac{3}{4} x^2 y^2$$

Soient n_x , n_y , n_z les puissances de x , y et z . Pour $l = 4$ et $m = 0$, nous obtenons une combinaison de 6 gaussiennes cartésiennes.

(n_x, n_y, n_z)	coefficient correspondant
(0, 0, 4)	1
(4, 0, 0)	3/8
(0, 4, 0)	3/8
(2, 2, 0)	3/4
(2, 0, 2)	-3
(0, 2, 2)	-3

Après avoir écrit les fonctions d'ondes moléculaires $\{\varphi_{el}^i(\vec{r}, R)\}$ en fonction des (GTOs) cartésiennes (II-1-2), nous avons calculé les énergies cinétique et potentielles dans cette base. La somme des termes (II-1-9), (II-1-13) et [(II-1-17) ou (II-1-20)] donne la matrice des énergies adiabatiques solution de l'équation de *Shrödinger* mono-électronique (II-1-1). Cette matrice n'est pas diagonale. On la diagonalise et on obtient *les courbes de potentiel moléculaires adiabatiques* E_i valeurs propres de l'hamiltonien H_{el} . Les fonctions d'ondes correspondantes à E_i sont des *fonctions moléculaires adiabatiques*.

1-c) CALCUL DES COUPLAGES DYNAMIQUES

Les couplages dynamiques donnés par l'équation (I-2-12) :

$$A_{i,j}(t) = iv_z \frac{z}{R} \langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, R) | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_{el}^j(\vec{r}, R) \rangle + v_z \frac{b}{R^2} \langle \varphi_{el}^i(\vec{r}, R) | L_y | \varphi_{el}^j(\vec{r}, R) \rangle \quad (\text{II-1-24})$$

Dans l'expression (II-1-24), nous avons le couplage radial (en $\frac{\partial}{\partial R}$) et le couplage rotationnel (en L_y). Le couplage rotationnel est multiplié par un facteur $v \frac{b}{R^2}$. Son importance décroît rapidement avec la distance internucléaire R . Nous travaillons à basse vitesse d'impact. Dans notre cas, le processus d'échange de charge est important aux grands R (nous allons le voir lors de la présentation des résultats). Par conséquent, nous avons négligé le couplage rotationnel dans notre étude.

c-1) CALCUL DES COUPLAGES RADIAUX

Le couplage radial est défini par $B_{i,j} = \langle \varphi_{el}^i | \frac{d}{dR} | \varphi_{el}^j \rangle$. Il agit seulement entre les orbitales du même type σ ou π par exemple. Dans ce cas, on peut écrire les orbitales moléculaires comme:

$$\begin{cases} | \varphi_{el}^{i, \sigma, \infty} \rangle = \sum_{n=1}^N a_{i,n}^{\sigma, \infty} | \phi_n \rangle \\ | \varphi_{el}^{j, \pi, \infty} \rangle = \sum_{m=1}^N a_{j,m}^{\pi, \infty} | \phi_m \rangle \end{cases} \quad (\text{II-1-25})$$

$|\phi_n\rangle$ et $|\phi_m\rangle$ sont des GTOs cartésiennes définies par la relation (II-1-3), et les coefficients a^∞ correspondent à $R \rightarrow \infty$.

A partir de l'équation (II-1-25), le couplage radial B_{ij} peut s'écrire sous la forme :

$$B_{ij} = \sum_{n,m}^N a_{in}^+ \langle \phi_n | \frac{d}{dR} (a_{jm} | \phi_m) \rangle \quad (\text{II-1-26})$$

En développant, on obtient :

$$B_{ij} = \sum_{n,m}^N a_{in}^+ a_{jm}^R \langle \phi_n | \phi_m \rangle + a_{in}^+ a_{jm} \langle \phi_n | \frac{d}{dR} | \phi_m \rangle \quad (\text{II-1-27})$$

Avec:

$$\triangleright a_{in}^R = \frac{d}{dR} a_{in} \quad , \quad D_{n,m} = \langle \phi_n | \frac{d}{dR} | \phi_m \rangle \quad \text{et} \quad S_{n,m} \langle \phi_n | \phi_m \rangle$$

Nous avons à calculer donc, le terme $\langle \phi_n | \frac{d}{dR} | \phi_m \rangle$. A partir de l'équation (II-1-3) on écrit :

$$\langle \phi_n | \frac{d}{dR} | \phi_m \rangle = N_a N_b \int_{-\infty}^{\infty} dX_P dY_P dZ_P \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \frac{d}{dR} \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \quad (\text{II-1-28})$$

L'équation (II-1-28) s'écrit sous la forme :

$$\langle \phi_n | \frac{d}{dR} | \phi_m \rangle = n_b Z_B^R \cdot S(l_b, m_b, n_{b-1}) - 2\alpha_b Z_B^R \cdot S(l_b, m_b, n_{b+1}) \quad (\text{II-1-29})$$

Finalement, on peut écrire le couplage radial (II-1-26) sous la forme :

$$B_{ij} = C_i^+ S C_j^R + C_i^+ D C_j \quad (\text{II-1-30})$$

Où les coefficients C_i sont donnés par la relation (I-2-7) :

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n \varphi_{el}^n(\vec{r}, t) C_n(t) e^{-i \int H_{n,n}(t') dt'}$$

Les éléments des matrices D et S sont donnés respectivement par les relations (II-1-27) et (II-1-10). On a :

$$\triangleright C_j^+ H C_i = E_j \cdot \delta_{ij} \quad \text{et} \quad C_i^+ S C_j = \delta_{ij}$$

H est la matrice correspondante à l'hamiltonien électronique (I-4-2).

On, montre [73] que :

$$C_i^+ S C_j = (E_j - E_i)^{-1} C_i^+ (H^R - E_j S^R) C_j$$

H^R est la matrice correspondante à l'opérateur : $\frac{d}{dR} \left\{ -\frac{\nabla_r^2}{2} + V_B(|\vec{r}_B|) + V_{LDA-SIC}(|\vec{r}_A|) \right\}$.

c-3) PROBLEME LIE AUX SIGNES DE LA FONCTION D'ONDE MOLECULAIRE

En fait, la cohérence en signes des couplages radiaux n'est pas assurée. En effet, l'équation de *Schrödinger* (II-1-1) est résolue pour chaque distance R. Entre deux calculs successifs, le signe de la fonction d'onde est perdu. Donc les fonctions d'ondes moléculaires sont obtenues à un signe arbitraire près.

1-d) RESOLUTION DE L'EQUATION DE LA COLLISION

Après avoir calculer les énergies adiabatiques et les fonctions d'ondes moléculaires :

- ◆ nous avons corrigé les signes des fonctions d'ondes $\{\varphi_{el}^i(\vec{r}, t)\}$.
- ◆ nous somme passé à la représentation diabatique en utilisant la méthode développé par *NIKITIN* (I-2-e). Parmi toutes les fonctions d'ondes moléculaires, nous choisissons seulement celles qui sont importantes pour la collision, en particulier le calcul des sections efficaces.

On écrit la fonction d'onde totale du système $\psi(\vec{r}, t)$ comme une combinaison linéaire de ces fonctions moléculaires choisies $\{\varphi_{el}^i(\vec{r}, t)\}$. Ceci nous conduit à écrire l'équation de la collision dans le cas semi-classique (I-2-8) :

$$i \frac{d}{dt} C_i(t) = \sum_{j \neq i} C_j(t) \{A_{i,j}(t) + H_{i,j}(t)\} e^{-i \int [H_{i,i}(t') - H_{j,j}(t')] dt'} \quad (\text{II-1-31})$$

Les éléments de matrice $A_{i,j}(t)$ liés aux couplages radiaux sont donnés par les équations (I-2-16), (II-1-24) et (II-1-30) :

$$A_{i,j}(t) = -iv_z \frac{Z}{R} B_{i,j} \quad (\text{II-1-32})$$

$H_{i,j}(t)$ sont les éléments de matrices des énergies adiabatiques.

Pour résoudre le système d'équations différentielles couplées (II-1-31), nous avons utilisé le code *SUPERPAMPA* [58].

II-2) FORMALISME DES PROBABILITES INCLUSIVES

2-a) INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter le formalisme des probabilités inclusives qui nous permettrons de calculer les sections efficaces d'échange de charge et d'excitation.

Dans l'expérience, pour un système d'un grand nombre N de particules, la configuration finale de toutes ces particules n'est pas mesurable. Si par exemple, nous voulons étudier expérimentalement le transfert de charge dans une collision entre un atome Na et un proton. La détection après la collision d'un atome H et un ion Na^+ , ne nous permet pas de connaître la configuration finale de tous les électrons de Na^+ . Au début des années 80, *Lüdde et Dreizler* [59] ont développé un formalisme à partir des probabilités en ne tenant compte que des électrons détectés. Ce formalisme est appelé *probabilités inclusives*. Il est basé sur le modèle à électrons indépendants. La probabilité inclusive est écrite à partir des fonctions d'ondes mono-électroniques. L'originalité de ce formalisme est de pouvoir décrire à la fois des processus mono-électroniques comme la simple capture ou la simple excitation et des processus multi-électroniques comme la capture-excitation, la double capture, ... etc.

En premier lieu, nous allons présenter le formalisme des probabilités exclusives [60, 61] dans les deux représentations binôme et matricielle. A partir de ces probabilités exclusives, nous allons développer le formalisme des probabilités inclusives.

Mais d'abord, nous allons faire un rappel des principales équations du modèle à électron indépendant. Pour un système à N électrons, nous avons à résoudre N équations de *Schrödinger* mono-électroniques :

$$H_{el}\psi_i(\vec{r}, t) = i \frac{d}{dt} \psi_i(\vec{r}, t) \quad \text{avec} \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II-2-1})$$

L'hamiltonien à un électron $H_{el} = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_C(\vec{r}) + V_{i-B}(\vec{r}_B)$.

La fonction d'onde $\psi_i(\vec{r}, t)$ réalise les deux conditions initiales :

$$\triangleright \lim_{t \rightarrow -\infty} \psi_i(\vec{r}, t) = \varphi_i(\vec{r}) \cdot e^{-i\varepsilon_i t}$$

$\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction spin-orbitale qui décrit l'électron i et ε_i est son énergie à l'instant t .

$$\triangleright \forall t \quad \langle \psi_i(\vec{r}, t) | \psi_j(\vec{r}, t) \rangle = \delta_{ij} \text{ est la condition d'orthogonalité.}$$

2-b) LES PROBABILITES EXCLUSIVES

Nous allons présenter d'abord la forme binomiale des probabilités exclusives, que nous utiliserons par la suite pour écrire les probabilités inclusives. Nous montrerons que cette forme est équivalente à la forme matricielle. Soit un système de N électrons, P est la probabilité pour qu'un électron se trouve dans un état final $|f\rangle$. Nous avons :

$$1 = [P + (1 - P)]^N = \sum_{q=0}^N \binom{N}{q} P^q (1 - P)^{N-q} \quad (\text{II-2-2})$$

Avec :

$$\binom{N}{q} = \frac{N!}{q!(N-q)!}$$

A partir de l'équation (II-2-3), on définit, dans le cadre de l'approximation *IEM*, la *probabilité exclusive* de trouver q électrons des N électrons du système dans un état final $|q\rangle$ [60, 61] par la relation :

$$P_q^N = \binom{N}{q} P^q (1 - P)^{N-q} \quad (\text{II-2-3})$$

Le terme $(1-P)^{N-q}$ correspond aux électrons passifs, qui ne changent pas de configuration suite à la collision. Cette expression est donnée par [60] l'approximation (*BIEA* \equiv *Binominal Independent Electron Approximation*). La représentation binomiale de la probabilité (II-2-3) n'est pas unique. On peut l'écrire sous forme matricielle.

Supposons que les électrons sont dans un état initial i avant la collision, donné par le déterminant de Slater $|i_1, \dots, i_N\rangle = \|\varphi_{i_1}, \dots, \varphi_{i_N}\|$. La probabilité pour que ces électrons se trouvent à l'instant $t = +\infty$ dans un état final f défini par le déterminant de Slater $|f_1, \dots, f_N\rangle = \|\varphi_{f_1}, \dots, \varphi_{f_N}\|$ est [59, 62] :

$$P_{f_1, \dots, f_N} = \left| \langle \psi_{i_1}, \dots, \psi_{i_N}, t = +\infty | f_1, \dots, f_N \rangle \right|^2 \quad (\text{II-2-4})$$

Dans cette relation, $|i_1, \dots, i_N, t = +\infty\rangle$ représente le déterminant construit à partir des solutions de l'équation de *Schrödinger* (II-2-1) à l'instant $t = +\infty$, qui correspond à l'état initial $|i_1, \dots, i_N\rangle$. La probabilité définie par l'équation (II-2-4) est appelée *Probabilité exclusive*.

La formule (II-2-4) de la probabilité exclusive tient compte de l'évolution de tous les N électrons du système au cours de la collision. Comme chaque électron est décrit par deux fonctions d'ondes, une avant et l'autre après la collision, ceci conduit à l'écriture de la probabilité exclusive sous la forme d'un déterminant ($N*N$) :

$$P_{f_1, \dots, f_N} = \det(\gamma_{n,m}) \quad \text{avec} \quad n, m = 1, \dots, N \quad (\text{II-2-5})$$

$\gamma_{n, m}$ est la matrice densité à un électron définie par la relation :

$$\gamma_{n,m} = \langle f_n | \rho | f_m \rangle \quad (\text{II-2-6})$$

Où ρ est l'opérateur densité :

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r}, t = +\infty)\rangle \langle \psi_i(\vec{r}', t = +\infty)| \quad (\text{II-2-7})$$

DEMONSTRATION :

Nous allons montrer que les deux écritures (II-2-4) et (II-2-5) de la probabilité exclusive sont équivalentes pour un système de $N=2$ électrons. Après on peut généraliser le résultat pour N quelconque.

Soit un système de $N=2$ électrons. Dans le cadre du modèle à électron indépendant, la probabilité exclusive (II-2-4) de trouver ces deux électrons dans un état final $|f_1, f_2\rangle$ est :

$$P_{f_1, f_2} = \left| \langle \psi_1, \psi_2, t = +\infty | f_1, f_2 \rangle \right|^2 = \langle f_1, f_2 | \psi_1, \psi_2, t = +\infty \rangle \langle \psi_1, \psi_2, t = +\infty | f_1, f_2 \rangle$$

On peut écrire cette probabilité sous forme d'un déterminant de Slater :

$$P_{f_1, f_2} = \det \begin{vmatrix} \langle f_1 | \psi_1, t = +\infty \rangle & \langle f_1 | \psi_2, t = +\infty \rangle \\ \langle f_2 | \psi_1, t = +\infty \rangle & \langle f_2 | \psi_2, t = +\infty \rangle \end{vmatrix} \cdot \det \begin{vmatrix} \langle \psi_1, t = +\infty | f_1 \rangle & \langle \psi_1, t = +\infty | f_2 \rangle \\ \langle \psi_2, t = +\infty | f_1 \rangle & \langle \psi_2, t = +\infty | f_2 \rangle \end{vmatrix}$$

Donc :

$$P_{f_1, f_2} = \det \begin{vmatrix} \langle f_1 | \psi_1, t = +\infty \rangle \langle \psi_1, t = +\infty | f_1 \rangle + \langle f_1 | \psi_2, t = +\infty \rangle \langle \psi_2, t = +\infty | f_1 \rangle \\ \langle f_2 | \psi_1, t = +\infty \rangle \langle \psi_1, t = +\infty | f_1 \rangle + \langle f_2 | \psi_2, t = +\infty \rangle \langle \psi_2, t = +\infty | f_1 \rangle \\ \langle f_1 | \psi_1, t = +\infty \rangle \langle \psi_1, t = +\infty | f_2 \rangle + \langle f_1 | \psi_2, t = +\infty \rangle \langle \psi_2, t = +\infty | f_2 \rangle \\ \langle f_2 | \psi_1, t = +\infty \rangle \langle \psi_1, t = +\infty | f_2 \rangle + \langle f_2 | \psi_2, t = +\infty \rangle \langle \psi_2, t = +\infty | f_2 \rangle \end{vmatrix}$$

On peut écrire :

$$P_{f_1, f_2} = \det \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^2 \langle f_1 | \psi_i(\vec{r}, t = +\infty) \rangle \langle \psi_i(\vec{r}, t = +\infty) | f_1 \rangle & \sum_{i=1}^2 \langle f_1 | \psi_i(\vec{r}, t = +\infty) \rangle \langle \psi_i(\vec{r}, t = +\infty) | f_2 \rangle \\ \sum_{i=1}^2 \langle f_2 | \psi_i(\vec{r}, t = +\infty) \rangle \langle \psi_i(\vec{r}, t = +\infty) | f_1 \rangle & \sum_{i=1}^2 \langle f_2 | \psi_i(\vec{r}, t = +\infty) \rangle \langle \psi_i(\vec{r}, t = +\infty) | f_2 \rangle \end{vmatrix}$$

A partir de l'expression (II-2-7) de l'opérateur densité, la probabilité P_{f_1, f_2} s'écrit :

$$P_{f_1, f_2} = \det \begin{vmatrix} \langle f_1 | \rho | f_1 \rangle & \langle f_1 | \rho | f_2 \rangle \\ \langle f_2 | \rho | f_1 \rangle & \langle f_2 | \rho | f_2 \rangle \end{vmatrix} = \det \begin{vmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} \end{vmatrix}$$

Finalement, on trouve l'expression donnée par (II-2-5) :

$$P_{f_1, f_2} = \det(\gamma_{nn'}), \quad n, n' = 1, 2$$

Les deux expressions (II-2-4) et (II-2-5) sont équivalentes pour deux électrons. On peut généraliser ce résultat pour tout N .

2-c) LES PROBABILITES INCLUSIVES

Nous allons utiliser la configuration binomiale de la probabilité exclusive pour en déduire l'inclusive. Dans la relation (II-2-2), le terme $(1-P)^{N-q}$ correspond aux électrons passifs. Le formalisme des probabilités inclusives ne tient pas compte de ces électrons, nous allons ignorer ce terme. La probabilité inclusive de trouver q électrons parmi les N électrons dans un état final $|q\rangle$ est :

$$P_q^{inc} = \binom{N}{q} P^q \quad (\text{II-2-8})$$

Nous avons :

$$(1-P)^{N-q} = \sum_{i=0}^{N-q} (-1)^{N-q-i} \binom{N-q}{i} P^{N-q-i} \quad (\text{II-2-9})$$

Remplaçons cette dernière relation dans la formule (II-2-3) de la probabilité exclusive, en changeant l'ordre de la somme et en introduisant l'indice $j=N-i$, on trouve :

$$P_q^N = \sum_{j=q}^N (-1)^{j-q} \binom{j}{q} \binom{N}{j} P^j \quad (\text{II-2-10})$$

A partir des deux relations (II-2-8 et II-2-10), la probabilité exclusive P_q^N s'écrit en fonction de la probabilité inclusive P_j^{inc} comme :

$$P_q^N = \sum_{j=q}^N (-1)^{j-q} \binom{j}{q} P_j^{inc} \quad (\text{II-2-11})$$

On cherche à écrire la probabilité inclusive en fonction de la probabilité exclusive. Pour cela, on se sert des relations d'inversion [60], soit les coefficients $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$ et $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$, on a :

$$a_n = \sum_{i=0}^n (-1)^{n-i} \binom{n}{i} b_i \quad \Leftrightarrow \quad b_n = \sum_{i=0}^n \binom{n}{i} a_i$$

a_n et b_n sont deux vecteurs. Si je donne comme exemple $n=2$, nous écrivons :

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

Par conséquent, la probabilité inclusive s'écrit comme :

$$P_q^{inc} = \sum_{j=q}^N \binom{j}{q} P_j^N \quad (\text{II-2-12})$$

Dans la configuration matricielle, la probabilité exclusive $P_j^N \{ \equiv P_{f_1, \dots, f_N} \}$ est un déterminant $N*N$ (II-2-5). Pour en déduire la forme matricielle de la probabilité inclusive, on extrait du déterminant $N*N$ l'ensemble des déterminants $(j*j)$ définis par l'équation (II-2-12). Or :

$$\sum_{n_1, \dots, n_r} P_{f_1, \dots, f_q, f_{n_1}, \dots, f_{n_r}} = (N+1-r-q) \sum_{n_1, \dots, n_{r-1}} P_{f_1, \dots, f_q, f_{n_1}, \dots, f_{n_{r-1}}} \quad (\text{II-2-13})$$

La formule (II-2-13) nous permet d'extraire du déterminant total $N*N$ (eq II-2-5) le déterminant $q*q$ qui donne la probabilité inclusive de trouver q électrons parmi les N électrons dans une configuration finale $|f_1, \dots, f_q\rangle$, les $(N-q)$ électrons restants occupent n'importe quelle autre configuration $|N-q\rangle$. En 1985, *Lüdde* et *Dreizler* ont défini [59] cette probabilité comme :

$$P_{f_1, \dots, f_q} = \det(\gamma_{n,m}) \quad \text{où} \quad n, m = 1, \dots, q \text{ tel que } q < N \quad (\text{II-2-14})$$

La probabilité inclusive écrite dans la configuration binôme est équivalente à celle écrite dans la configuration matricielle. Nous avons :

$$P_q^{inc} = P_{f_1, \dots, f_q}$$

Ce formalisme nous permet de calculer la probabilité pour qu'une ou plusieurs orbitales soient vides après la collision. Tandis que d'autres orbitales sont occupées. Soit $|f_1, \dots, f_h\rangle$ est la configuration des orbitales qui doivent rester vides après la collision. On peut les appeler également des *trous*. La matrice densité à un trou γ^{tr} est définie à partir de (II-2-6) par :

$$\gamma^{tr}_{n,m} = \langle f_n | \rho^{tr} | f_m \rangle \quad (\text{II-2-15})$$

Où l'opérateur densité pour un trou est :

$$\rho^{tr}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=N+1}^{\infty} |\psi^{tr}_i(\vec{r}, t = +\infty)\rangle \langle \psi^{tr}_i(\vec{r}', t = +\infty)| \quad (\text{II-2-16})$$

$\psi^{tr}_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde qui décrit le trou i .

La relation entre une paire d'orbitales finales (occupées ou vides) f_n et f_m s'exprime par :

$$\langle f_n | \rho | f_m \rangle + \langle f_n | \rho^{tr} | f_m \rangle = \delta_{nm} \quad (\text{II-2-17})$$

La probabilité inclusive d'avoir une configuration vide $|f_1, \dots, f_h\rangle$ est définie (II-2-5) comme :

$$P^{f_1, \dots, f_h} = \det(\langle f_n | \rho^{tr} | f_m \rangle) = \det(\delta_{nm} - \langle f_n | \rho | f_m \rangle), \quad n, m = 1, \dots, h. \quad (\text{II-2-18})$$

Nous avons (II-2-6) : $\gamma_{n,m} = \langle f_n | \rho | f_m \rangle$

Donc, la probabilité (II-2-17) s'écrit comme :

$$P^{f_1, \dots, f_h} = 1 - \sum_{l=1}^h P_{f_l} + \sum_{l_1 < l_2}^h P_{f_{l_1}, f_{l_2}} \mp \dots \dots (-1)^h P_{f_1, \dots, f_h} \quad (\text{II-2-19})$$

Si on prend un exemple à deux états f_1 et f_2 , la probabilité (II-2-16) est :

$$\begin{aligned} P^{f_1, f_2} &= \det(\delta_{nm} - \langle f_n | \rho | f_m \rangle) = \det \left(\begin{array}{cc} 1 - \langle f_1 | \rho | f_1 \rangle & \langle f_1 | \rho | f_2 \rangle \\ \langle f_2 | \rho | f_1 \rangle & 1 - \langle f_2 | \rho | f_2 \rangle \end{array} \right) \\ &= (1 - \langle f_1 | \rho | f_1 \rangle)(1 - \langle f_2 | \rho | f_2 \rangle) - \langle f_1 | \rho | f_2 \rangle \langle f_2 | \rho | f_1 \rangle \\ &= 1 - \gamma_{11} - \gamma_{22} + \gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}\gamma_{21} \\ &= 1 - (P_{f_1} + P_{f_2}) + P_{f_1, f_2} \end{aligned}$$

La probabilité inclusive de trouver q électrons parmi les N électrons dans une configuration finale $|f_1, \dots, f_q\rangle$, tandis que les $N-q$ autres électrons occupent n'importe quelle autre configuration sauf la configuration $|f_{q+1}, \dots, f_h\rangle$ qui doit rester vide s'écrit en fonction de la probabilité exclusive sous la forme :

$$P^{f_1, \dots, f_q, f_{q+1}, \dots, f_h} = \sum_{f_{q+1} < \dots < f_h}^{(f_{q+1}, \dots, f_h)} P_{f_1, \dots, f_N} \quad (\text{II-2-20})$$

Où la configuration à supprimer de cette sommation est celle qui se trouve entre parenthèse. A partir des deux formules (II-2-14) et (II-2-17), la probabilité (II-2-19) s'écrit comme :

$$P_{f_1, \dots, f_q}^{f_{q+1}, \dots, f_h} = P_{f_1, \dots, f_q} - \sum_{f_{q+1}} P_{f_1, \dots, f_q, f_{q+1}} + \sum_{f_{q+1} < f_{q+2}} P_{f_1, \dots, f_q, f_{q+1}, f_{q+2}} \dots + (-1)^{h-q} P_{f_1, \dots, f_q, f_{q+1}, \dots, f_h} \quad (\text{II-2-21})$$

Les probabilités définies par (II-2-14), (II-2-17) et (II-2-21) sont associées à une somme de processus, et tiennent en compte du principe d'exclusion de *Pauli*. Si, par exemple, on veut calculer la probabilité inclusive d'avoir un électron dans la couche f_1 et un trou dans la couche f_2 . On écrit cette probabilité à partir de (II-2-17) comme :

$$P_{f_1}^{f_2} = P_{f_1} - P_{f_1, f_2} = \gamma_{11} - (\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}\gamma_{21})$$

Cette probabilité est la différence entre deux processus différents ; Le premier est la probabilité inclusive de trouver un électron dans la couche f_1 , représentée par la probabilité P_{f_1} . Le deuxième est la probabilité d'avoir un électron dans la couche f_1 et un autre électron dans la couche f_2 représentée par P_{f_1, f_2} .

Les probabilités inclusives (II-2-14) et (II-2-20) réalise le principe d'exclusion de *Pauli*. L'opérateur densité ρ défini par (II-2-7) inclut les fonctions spin-orbitales avec spin up (α) et spin down (β). En séparant les deux parties avec les deux spin up et down, l'opérateur densité s'écrit :

$$\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta \quad (\text{II-2-22})$$

ρ^α est responsable de la collision avec les électrons α .

ρ^β est responsable de la collision avec les électrons β .

A partir des deux relations (II-2-14) et (II-2-22), la probabilité inclusive de trouver q électrons parmi les N électrons dans une configuration finale $|f_1, \dots, f_{i_\alpha}, f_{i_{\alpha+1}}, \dots, f_q\rangle$, α est le nombre d'électrons avec un spin up. Cette probabilité inclusive est :

$$P_{f_1, \dots, f_\alpha, f_{\alpha+1}, \dots, f_q} = P_{f_1, \dots, f_\alpha}^\alpha \times P_{f_{\alpha+1}, \dots, f_q}^\beta \quad (\text{II-2-23})$$

Où les états avec spin α ne sont pas couplés aux états avec spin β .

2-d) SECTIONS EFFICACES INCLUSIVES

Les sections efficaces sont obtenues par intégrale des probabilités inclusives. Pour une probabilité inclusives de trouver q électrons parmi les N électrons dans une configuration finale $|f_1, \dots, f_q\rangle$ (II-2-14)

$$P_{f_1, \dots, f_q} = \det(\gamma_{n,m}) \quad \text{avec} \quad n, m = 1, \dots, q \text{ et } q < N$$

La section efficace correspondante [59, 62] est définie par :

$$\sigma_{f_1, \dots, f_q} = 2\pi \int_{R_C}^{\infty} b P_{f_1, \dots, f_q} db \quad (\text{II-2-24})$$

Cette section efficace est dite inclusive, parce que dans ce cas, les $N-q$ électrons peuvent occuper n'importe quelle configuration finale.

L'intégral se fait à partir de la surface de l'agrégat (R_C est le rayon de l'agrégat (I-3-3)) pour les raisons suivantes :

- La collision se fait à basse vitesse d'impact. Dans ce régime d'énergie, le transfert de charge entre le projectile et la cible se passe loin de la surface de l'agrégat (nous allons le voir lors de la présentation des résultats).
- Le modèle de *Jellium* sphérique décrit un agrégat isolé. Il est valable tant que les deux corps agrégat-ion (atome) restent séparés. Si l'ion (atome) pénètre à l'intérieur de l'agrégat, nous aurons une situation particulière où le modèle de *Jellium* sphérique n'est plus valable. Ce cas peut être traité en utilisant d'autres approximations.

EXEMPLE :

Soit un système de quatre électrons $N=4$. La probabilité de trouver un électron parmi les quatre dans un état final f_1 (avec spin up). Les autres électrons peuvent occuper n'importe quel autre état final sauf les deux états f_2 et f_3 . La probabilité correspondante est $P_{f_1}^{f_2, \bar{f}_2, f_3, \bar{f}_3}$. Les états avec et sans barre correspondent respectivement aux électrons avec spin up et spin down. Nous utiliserons cette notation (au lieu de α et β) pour désigner le spin de l'électron. A partir des relation (II-2-14) et (II-2-23), nous pouvons écrire:

$$P_{f_1}^{f_2, \bar{j}_2, f_3, \bar{j}_3} = P_{f_1}^{f_2, f_3} P_{f_2, f_3}^{\bar{j}_2, \bar{j}_3}$$

La transition électronique entre les différents états, lors la collision, ne dépend pas du spin de l'électron. Par conséquent $P_{f_2, f_3}^{\bar{j}_2, \bar{j}_3} = P_{f_2, f_3}$, alors :

$$\begin{aligned} P_{f_1}^{f_2, \bar{j}_2, f_3, \bar{j}_3} &= P_{f_1}^{f_2, f_3} P_{f_2, f_3}^{\bar{j}_2, \bar{j}_3} \\ &= P_{f_1}^{f_2, f_3} P_{f_2, f_3} = \left(P_{f_1} - [P_{f_1, f_2} + P_{f_1, f_3}] + P_{f_1, f_2, f_3} \right) \times \left(1 - [P_{f_2} + P_{f_3}] + P_{f_2, f_3} \right) \end{aligned}$$

En terme de déterminant, on écrit :

$$\begin{aligned} P_{f_1}^{f_2, \bar{j}_2, f_3, \bar{j}_3} &= \left(\gamma_{11} - \left[\det \begin{vmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} \end{vmatrix} + \det \begin{vmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{13} \\ \gamma_{31} & \gamma_{33} \end{vmatrix} \right] + \det \begin{vmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \end{vmatrix} \right) \\ &\times \left(1 - [\gamma_{22} + \gamma_{33}] + \det \begin{vmatrix} \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{32} & \gamma_{33} \end{vmatrix} \right) \end{aligned}$$

La section efficace inclusive (II-2-24) correspondante à cette probabilité est :

$$\sigma_{f_1}^{f_2, \bar{j}_2, f_3, \bar{j}_3} = 2\pi \int_{R_C}^{\infty} b P_{f_1}^{f_2, \bar{j}_2, f_3, \bar{j}_3} db$$

Chapitre 3

INFLUENCE DE LA CHARGE DE L'AGREGAT A PARTIR DE L'ETUDE DES COLLISIONS ($H^+ + Na_N^{q+}$)

Dans ce chapitre, nous allons discuter l'effet de la charge de l'agrégat sur les sections efficaces pour des collisions ($H^+ + Na_N^{q+}$). Les agrégats Na_N^{q+} (Na_{19}^- , Na_{20} , Na_{21}^+ et Na_{22}^{++}) utilisés comme cible forment une série iso électronique à 20 électrons de valence.

Nous étudierons les *diagrammes de corrélation adiabatiques* et les couplages radiaux. Nous montrerons les sections efficaces totales et partielles. Dans le cas d'une cible atomique, les processus multi-électroniques, comme la capture-excitation, sont en générale faibles [64], nous allons montrer que ceux-ci sont importants dans notre cas.

III-1) COURBES D'ENERGIE POTENTIELLE ADIABATIQUES

Nous montrons les courbes de potentiel moléculaires de symétrie σ des systèmes $(\text{H}+\text{Na}_{19})^+$, $(\text{H}+\text{Na}_{20})^+$, $(\text{H}+\text{Na}_{21}^+)^+$, $(\text{H}+\text{Na}_{22}^{++})^+$ dans les figures III-1a à 1d respectivement. Les états occupés des agrégats sont $1s$, $1p$, $1d$ et $2s$.

Pour les trois systèmes $(\text{H}+\text{Na}_{20})^+$, $(\text{H}+\text{Na}_{21}^+)^+$ et $(\text{H}+\text{Na}_{22}^{++})^+$ nous avons inclus dans le calcul uniquement les orbitales *stark* $n=2$, car ils interagissent principalement avec les états occupés des agrégats. La présence du champ électrique de l'agrégat lève leur dégénérescence «effet Stark». Pour ces états *Stark* $n=2$, nous utilisons la notation : $\xi_{1,H} = (2s_H + 2p_{0,H})/\sqrt{2}$ et $\xi_{2,H} = (2s_H - 2p_{0,H})/\sqrt{2}$. Pour $(\text{H}+\text{Na}_{22}^{++})^+$ nous avons le nombre le plus grand des états excités qui sont $1f$, $2p$, $1g$, $2d$, $3s$, $1h$, $2f$, $3p$, $4s$, $3d$ et $2g$ ($1f$ est le plus proche des états de cœur de l'agrégat, $2g$ et le plus proche des voies de capture). Par contre, Pour $(\text{Na}_{19}^-\text{H})^+$, nous avons inclus les voies de capture $n=2$, 3 et 4 de H. En effet, $n=2$ est dans le cœur de l'agrégat. Nous allons montrer que la capture vers les états $\text{H}(n=3$ et 4) est aussi importante que la capture vers $\text{H}(n=2)$.

Notre but principal est d'étudier le processus d'échange de charge, nous allons supposer comme dans [31, 32] que le rôle des orbitales σ est plus important que celui des orbitales π . En effet, pour les états de type π , les couplages radiaux et les couplages rotationnels sont importants à courte distance internucléaire. La figure III-2 montre que le processus d'échange de charge a lieu pour des grands paramètres d'impact (20 u.a.–25 u.a.). Le processus d'excitation lui est important entre 10 u.a. et 15 u.a..

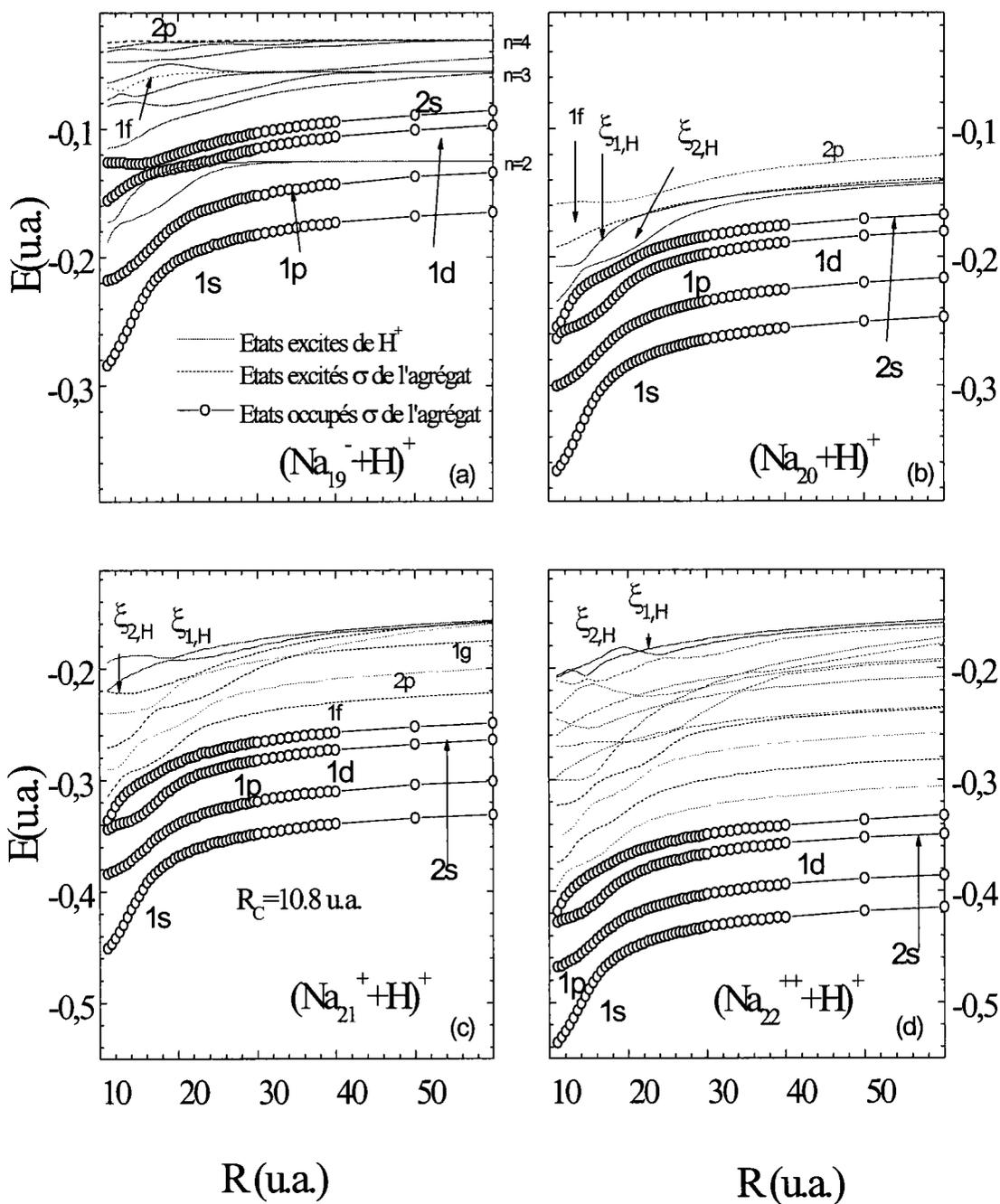


Figure III-1 : Les diagrammes de corrélation adiabatiques (états σ).

Dans les figures III-1, nous observons des croisements évités entre les différents états moléculaires (voies de capture et voies d'excitation). Comme exemple, prenons le cas de $(H+Na_{19})^+$, nous avons un croisement évité entre l'état *Stark* $\xi_{1,H}$ et l'état occupé $1d$ de l'agrégat à $R \approx 22$ u.a (fig III-3a). Ces croisements évités induisent la formation des pics de type δ , comme le montre la figure III-3b et ceci pose des problèmes numériques. Pour résoudre ce type de problème numérique, nous diabatisons les deux états $\xi_{1,H}$, $1d$ comme l'ont fait *Politis et al* [31, 32] (fig III-3c), ce qui élimine ce pic (fig III-3d). Je donnerai au tableau (tab III-1) tous les états qui ont été diabatisés pour les quatre systèmes.

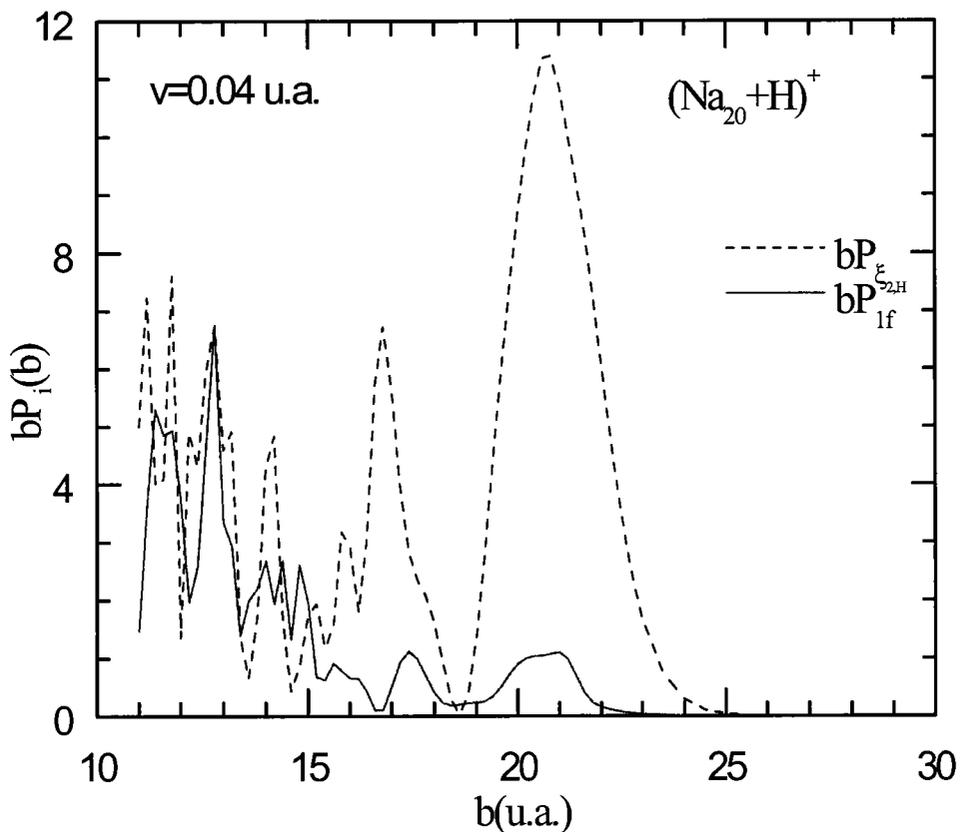


Figure III-2 : Probabilités inclusives d'échange de charge $bP_{\xi_{2,H}}$ et d'excitation bP_{1f} (multipliés par le paramètre d'impact b) pour $(Na_{20}+H)^+$ en fonction du b . Elles représentent respectivement les probabilités inclusives d'avoir un électron dans la voie de capture $\xi_{1,H}$ et dans la voie excitée $1f$ de l'agrégat.

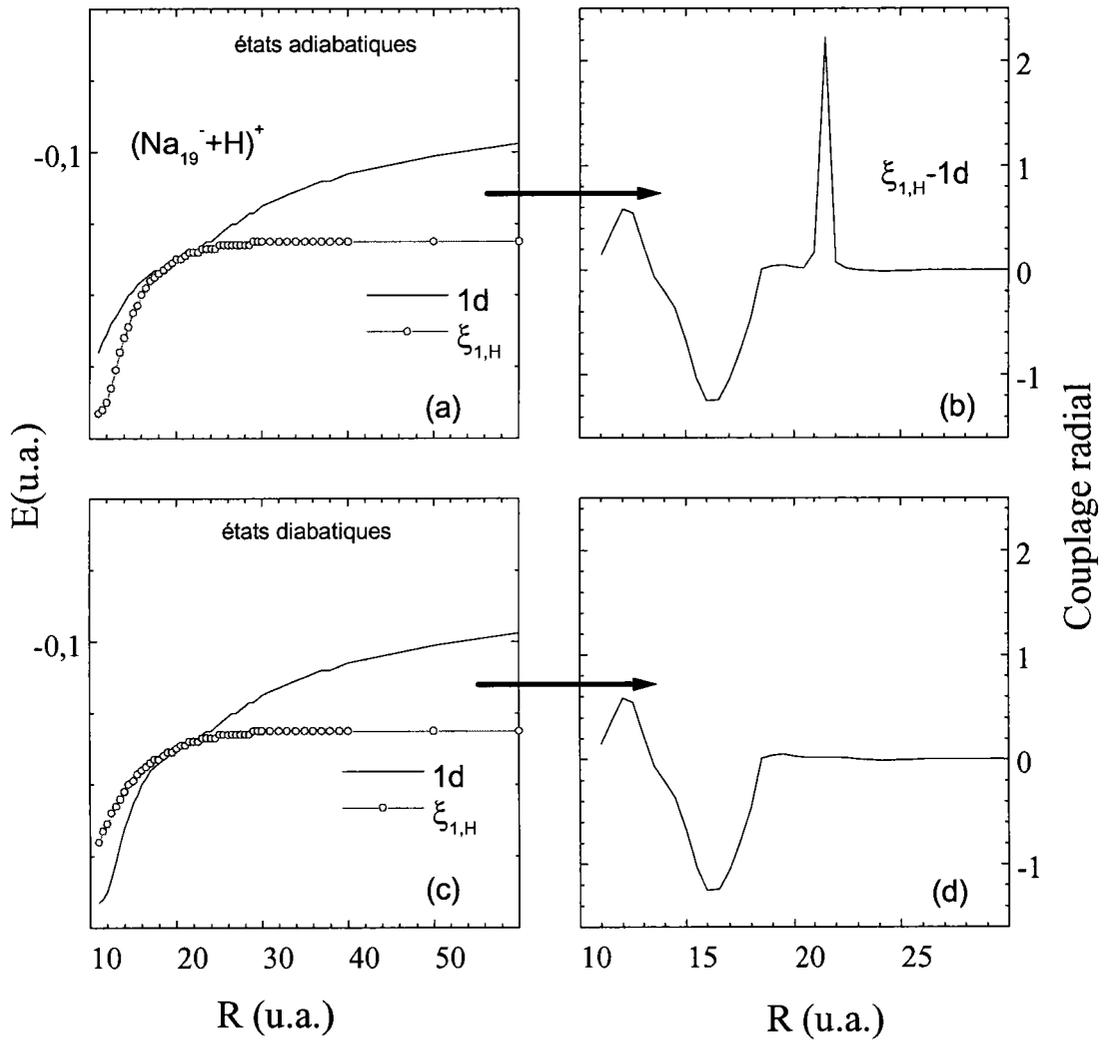


Figure III-3 : diabatisation des deux voies $\xi_{1,H}$ et $1d$ à $R=22$ u.a. pour le système $(\text{Na}_{19} + \text{H})^+$

Système étudié	états diabatisés	distance de diabatisation (R u.a.)
$(\text{H}+\text{Na}_{19})^+$	$\xi_{1,H} - 1d$	22 u.a.
$(\text{H}+\text{Na}_{20})^+$	$\xi_{1,H} - 1f$	30 u.a.
$(\text{H}+\text{Na}_{21}^+)^+$	$2d-1g$ $2d-3s$	18 u.a. et 34 u.a. 22 u.a.
$(\text{H}+\text{Na}_{22}^{++})^+$	$3s-1h$ $1h-2f$ $3s-2f$ $2f-3p$ $4s-3d$ $\xi_{1,H} - \xi_{2,H}$	19 u.a. et 27 u.a. 35 u.a. 19 u.a. 25 u.a. 35 u.a. et 21 u.a. 22 u.a.

Tableau III-1 : Les états qui ont été diabatisés pour les quatre systèmes étudiés.

III-2) SECTIONS EFFICACES D'ECHANGE DE CHARGE ET D'EXCITATION

La figure (III-4) représente les sections efficaces totales d'échange de charge et d'excitation en (Å^2) en fonction de la vitesse d'impact. Les sections pour $(\text{H}+\text{Na}_{19})^+$ sont divisées par 10.

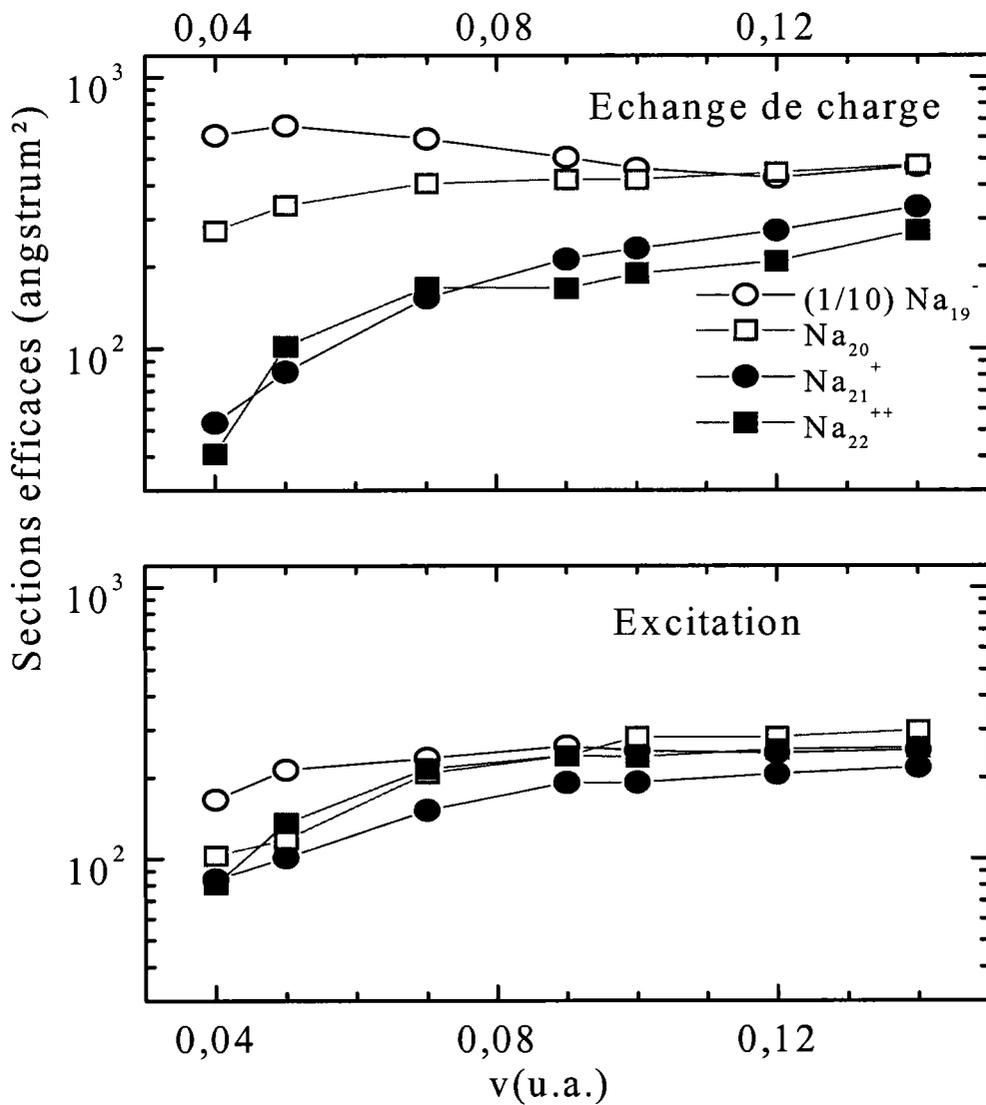


Figure III-4 : Les sections efficaces d'échange de charge et d'excitation.

III-2-a) PROCESSUS D'ECHANGE DE CHARGE :

Les sections d'échange de charge correspondent à la probabilité de détecter, après la collision, un atome d'hydrogène. Elles correspondent, donc, à la probabilité inclusive P_i de trouver un électron dans une orbitale i de H.

Les quatre systèmes collisionnels présentent, en effet, trois situations différentes :

- Un agrégat négativement chargé Na_{19}^- , l'interaction avec l'ion est décrite par un potentiel attractif.
- Un agrégat neutre Na_{20} , l'interaction est décrite par un potentiel de polarisation $\left(\propto \frac{\alpha}{R^4} \right)$.
- Des agrégats positivement chargés Na_{21}^+ et Na_{22}^{++} , l'interaction est décrite par un potentiel répulsif.

Ceci nous donne des sections efficaces d'échange de charge (III-4) montrant 3 comportements différents :

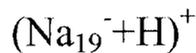
- Les sections efficaces pour la cible Na_{19}^- sont de 10 à 100 fois plus grandes que celle pour les autres cibles. De plus, elles diminuent avec la vitesse.
- Les sections efficaces pour Na_{20} sont quasiment stables et plus importantes que celles de Na_{21}^+ et Na_{22}^{++} .
- Les sections efficaces pour Na_{21}^+ et Na_{22}^{++} ont le même ordre de magnitude et le même comportement (elles augmentent rapidement avec la vitesse).

En fait, une des raisons principales de ces différents comportements est liée à l'emplacement des voies de captures par rapport aux voies d'excitation et des états de cœur de l'agrégat (fig III-1). Dans le cas de $(\text{H}+\text{Na}_{20})^+$, la voie de capture $\xi_{2,\text{H}}$ est très proche des états de cœur et notamment l'orbitale $2s$. La capture vers cet état (nous allons le voir par la suite) est très importante, car elle est directe. Par contre, dans les cas $(\text{H}+\text{Na}_{21}^+)^+$ et $(\text{H}+\text{Na}_{22}^{++})^+$, les deux voies de captures $\xi_{2,\text{H}}$ et $\xi_{1,\text{H}}$ sont séparés des états de cœur par un grand nombre d'états excités [5 états excités pour $(\text{H}+\text{Na}_{21}^+)^+$ et 11 pour $(\text{H}+\text{Na}_{22}^{++})^+$]. Il en résulte que les sections d'échange de charge pour ces deux derniers cas sont beaucoup plus faibles à basse vitesse d'impact que celles des deux systèmes $(\text{H}+\text{Na}_{19}^-)^+$ et $(\text{H}+\text{Na}_{20})^+$. A basse vitesse, le processus de transfert de charge n'est pas direct, car les couplages entre les états excités et les états de cœur sont prépondérants. En conséquence, l'électron passe d'abord par les voies d'excitation

avant d'arriver aux voies de capture. La vitesse de collision étant faible, la probabilité inclusive de capture est faible. Si l'on augmente la vitesse, les couplages entre les voies de capture et les états de cœur deviennent efficaces. Ceci augmente la probabilité inclusive de capture, d'où l'augmentation rapide des sections efficaces.

Contrairement aux autres systèmes, le cas $(\text{H}+\text{Na}_{19}^-)^+$ présente dans nos calculs 9 voies de capture ($n=4$, $n=3$ et $n=2$) (fig III-1a). La contribution de chacun de ces états au processus d'échange de charge est importante (fig III-5). Donc ceci augmente considérablement les sections efficaces totales.

Dans ce qui suit, je présente les sections efficaces d'échange de charge partielles pour chaque système.



La figure III-5 montre les sections efficaces partielles de capture dans les voies $n=4$, $n=3$ et $n=2$ de H. Elle montre que la contribution de $n=3$ est la plus importante. A basse vitesse, on capture principalement les électrons qui occupent les états de cœur les plus périphériques ($2s$). L'électron sera principalement capturé par les états les plus proches ($n=3$), la capture vers les voies $n=2$ est importante à basse vitesse, car les couplages radiaux entre ces voies de capture et les états de cœur ($1p$ et $1s$) sont efficaces. Quand la vitesse augmente, les sections efficaces vers les voies $n=3$ et surtout $n=2$ s'effondrent rapidement. L'importance des couplages entre les voies $n=4$ et les états de cœur devient plus importante, donc la capture vers $n=4$ augmente. La diminution des sections efficaces $\sigma_{n=3}$ et $\sigma_{n=2}$ est beaucoup plus rapide que l'augmentation de la section $\sigma_{n=4}$. Par conséquent, la section efficace totale d'échange de charge pour $(\text{H}+\text{Na}_{19}^-)^+$ diminue lentement avec la vitesse d'impact.

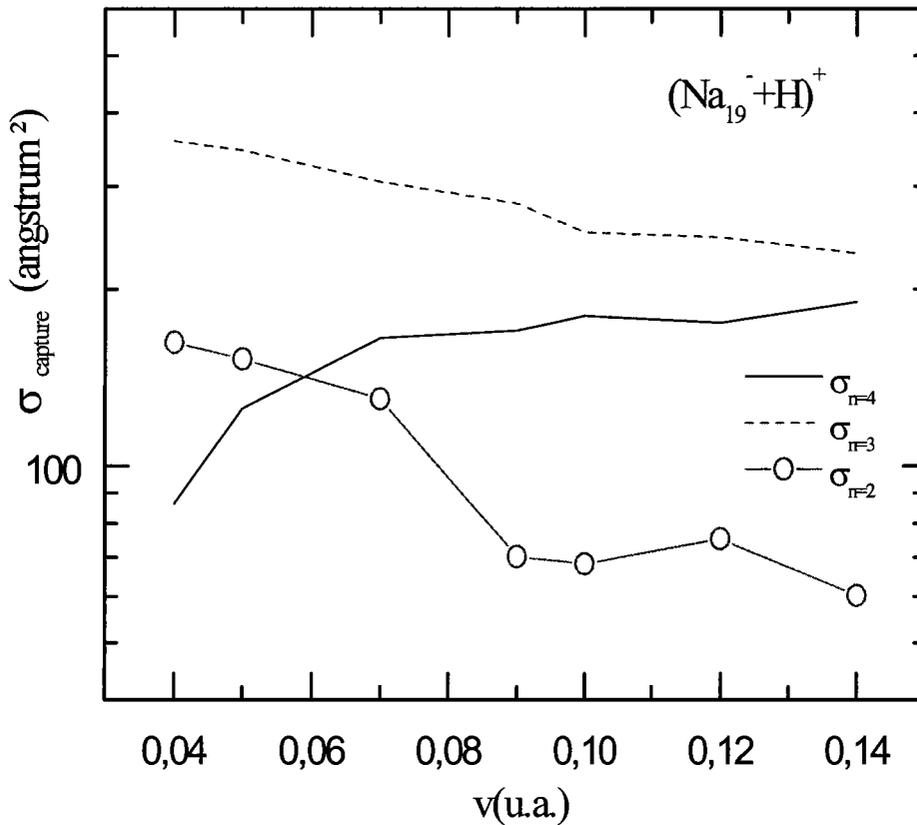


Figure III-5 : Sections efficaces partielles d'échange de charge pour $(\text{Na}_{19}^{-} + \text{H})^{+}$



Dans le cas de la collision $(\text{H} + \text{Na}_{20})^{+}$, la figure (III-4) montre un effet de saturation dans le comportement de la section efficace d'échange de charge, ce plateau est trouvé également dans le cas de la collision $(\text{H} + \text{Na})^{+}$ [63, 64]. Je présente les sections efficaces partielles de capture en figure (III-7). La figure III-1b montre que $\xi_{2,H}$ est fortement couplée avec l'état de cœur 2s. La capture dans cet état est dominante (fig III-6), elle est 2 fois plus importante que la capture dans la voie $\xi_{1,H}$. Les sections partielles présentent également ce comportement de saturation. Le passage de l'électron vers la voie de capture $\xi_{2,H}$ se fait directement via le

croisement évité entre $\xi_{2,H}$ et $2s$ à $R \cong 22$ u.a.. Par contre, la capture de l'électron dans la voie $\xi_{1,H}$ est moins importante car le couplage radial $\xi_{1,H} - 2s$ est moins efficace que $\xi_{2,H} - 2s$. Par conséquent, la capture dans la voie $\xi_{2,H}$ reste dominante pour toutes les vitesses d'impact. Ce qui explique ce comportement de saturation dans la section efficace totale d'échange de charge (fig III-4).

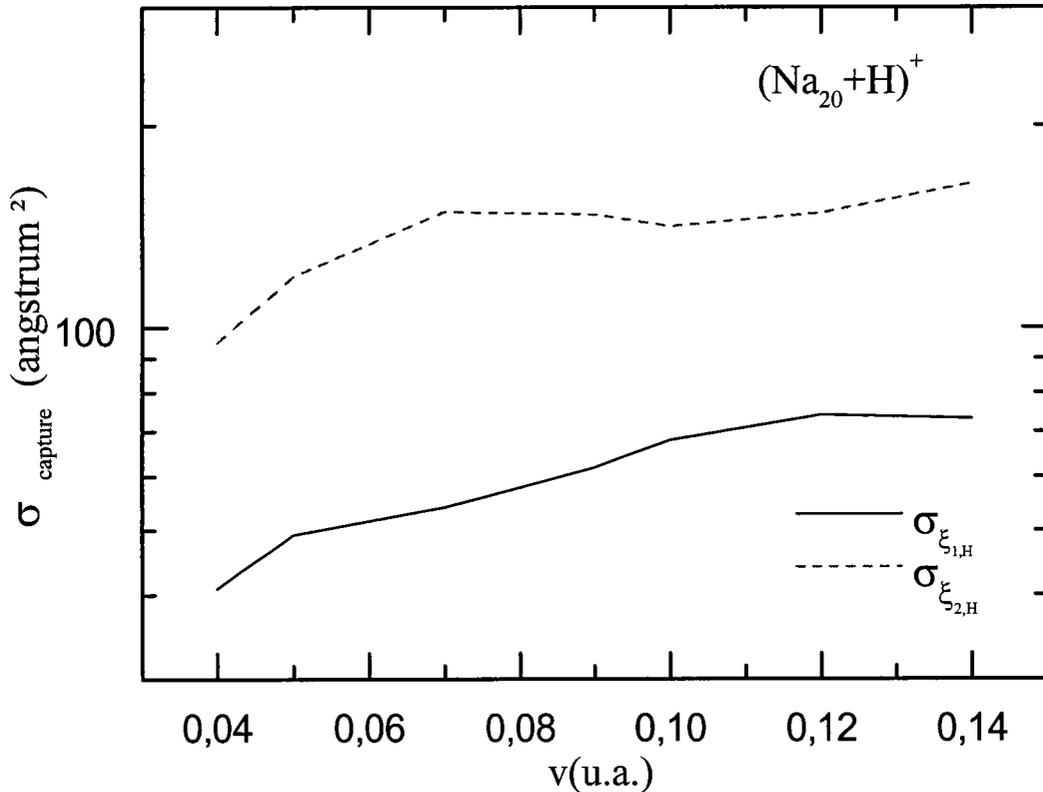
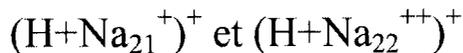


Figure III-6 : Sections efficaces partielles d'échange de charge pour $(\text{Na}_{20} + \text{H})^+$



Les sections efficaces totales (fig III-4) de ces deux systèmes ont les mêmes comportements et magnitudes. A basse vitesse d'impact, elles sont très faibles, de l'ordre de $50 \text{ (\text{Å}^2)}$, quand on augmente la vitesse d'impact, elles croissent rapidement. Pour $v=0.14$ u.a., elles sont 6 fois plus importantes qu'à $v=0.04$ u.a.. En effet, les figures (III-1c et III-1d), montrent que les voies de capture $\xi_{1,H}$ et $\xi_{2,H}$ sont séparées des orbitales de cœur par des voies d'excitation.

A basse vitesse d'impact, les couplages les plus efficaces sont ceux entre les états d'excitation et les états de cœur. La capture électronique est indirecte, l'électron est capturé via les voies d'excitation. Ceci rend la probabilité de cette transition faible. Quand la vitesse augmente, les couplages directs entre les voies de capture et les états de cœur deviennent plus efficaces. Le passage de l'électron vers les voies de capture est plus direct, ce qui augmente rapidement les sections efficaces. Les deux voies de capture $\xi_{1,H}$ et $\xi_{2,H}$ sont fortement couplés entre elles. Donc les sections efficaces partielles sont (figure III-7) du même ordre.

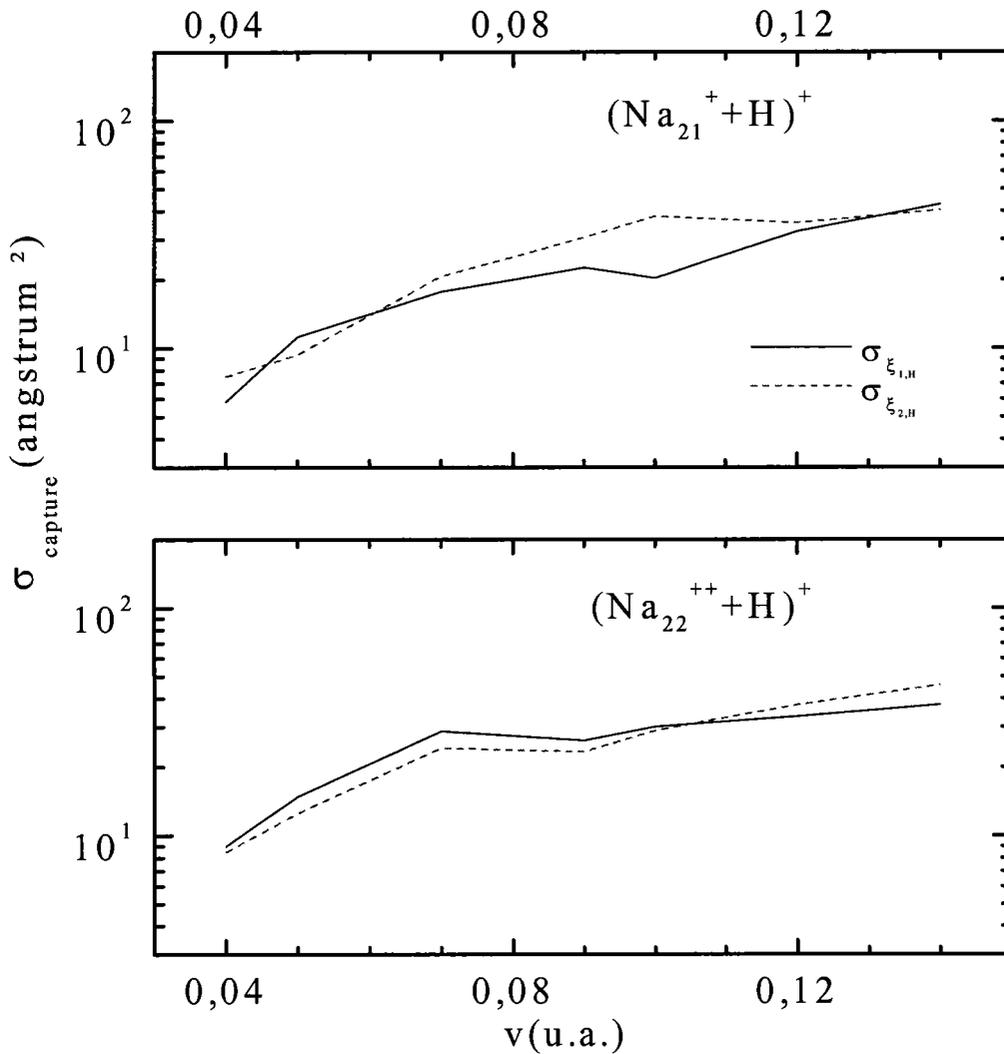


Figure III-7 : Sections efficaces partielles d'échange de charge pour $(\text{Na}_{21}^+ + \text{H})^+$ et $(\text{Na}_{22}^{++} + \text{H})^+$

En fait, le système $(H+Na_{22}^{++})^+$, possède entre les états de cœur et les voies de capture plus d'états excités que le cas de $(H+Na_{21}^+)^+$. Le processus d'échange de charge pour ces deux systèmes est indirects, donc les sections efficaces d'échanges de charge pour $(Na_{22}^{++}+H)^+$ sont plus faibles que celles de $(H+Na_{21}^+)^+$.

A travers ces quatre exemples, nous avons vu que le processus d'échange de charge dépend fortement de la charge de l'agrégat utilisé. Les sections efficaces correspondantes diminuent en allant de Na_{19}^- à Na_{22}^{++} . Pour un même système, les sections efficaces dépendent de la position des voies de capture par rapport aux voies d'excitation et les états de cœur. Elles diminuent avec la vitesse d'impact pour $(H+Na_{19}^-)^+$, et présentent une courbe presque plate pour $(H+Na_{20})^+$. Pour les deux systèmes $(H+Na_{21}^+)^+$ et $(H+Na_{22}^{++})^+$, les sections présentent le même comportement et ont la même magnitude.

III-2-b) PROCESSUS D'EXCITATION :

La figure III-4 présente les sections efficaces totales d'excitation. Elles ont le même ordre de grandeur pour les trois systèmes $(H+Na_{20})^+$, $(H+Na_{21}^+)^+$ et $(H+Na_{22}^{++})^+$. Pour le système $(Na_{19}^-+H)^+$, l'excitation de l'agrégat est 10 fois plus importante.

En fait, l'excitation dans la collision $(H+Na_{22}^{++})^+$ est légèrement plus grande que l'excitation dans le cas $(H+Na_{21}^+)^+$. Car les états qui jouent un rôle important dans ce processus sont les états excités les plus proches des orbitales occupées ($1f$, $2p$, $1g$) (fig III-11). Dans les deux systèmes, l'excitation vers ces états est la même, par contre, $(H+Na_{22}^{++})^+$ possède plus d'états excités qui rentre dans le calcul de la collision. Même si la contribution de ces états est faible, elle augmente légèrement les sections efficaces totales d'excitation. Si la vitesse d'impact augmente, l'excitation pour ces deux systèmes présente un effet de saturation, car à haute vitesse, le processus de capture devient plus important (fig III-5).

La section efficace d'excitation pour $(H+Na_{20})^+$ est du même ordre que les deux premiers systèmes, parce que la voie d'excitation $1f$ est fortement couplé à la voie de capture $\xi_{1,H}$. Comme la capture vers cet état est très importante, le passage de l'électron vers la voie $1f$ via $\xi_{1,H}$ devient important, c'est un processus indirect.

Comme dans le cas de la capture, l'excitation dans le cas $(H+Na_{19}^-)^+$ est beaucoup plus importante que les autres systèmes (10 fois). En effet, les voies d'excitation ($1f$ et $2p$) sont séparées des états de cœur par les voies de capture. L'excitation dans ce cas est indirecte. La capture étant très importante, la probabilité pour que l'électron passe vers les états d'excitation via les voies de capture est importante et donne des sections efficaces très grandes.

Comme pour le cas de l'échange de charge, nous allons analyser le comportement des sections efficaces d'excitation pour chaque système séparément.



Nous présentons dans la figure (III-8) les sections efficaces partielles σ_{1f} et σ_{2p} d'exciter respectivement dans les états $1f$ et $2p$. A basse vitesse d'impact, l'excitation vers l'état $1f$ est plus importante. L'état $1f$ étant proche des voies de capture $n=3$, le passage de l'électron vers $1f$ via ces voies de capture est important à basse vitesse, car la capture dans les états $n=3$ est dominante. Nous avons vu que la contribution des états $n=3$ diminue avec la vitesse d'impact, par contre celle des voies $n=4$ augmente. Nous avons le même comportement ici avec les voies excitées $1f$ et $2p$. Ceci confirme le fait que l'excitation de l'agrégat se fait via les voies de capture.

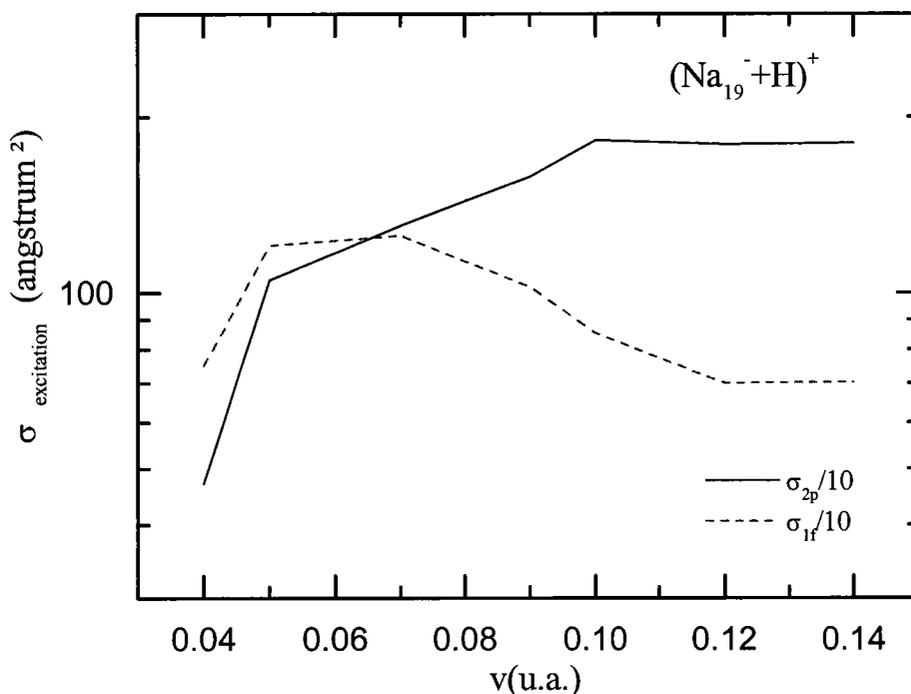


Figure III-8 : sections efficaces partielles d'excitation pour $(Na_{19}^- + H)^+$



Pour le système $(\text{H}+\text{Na}_{20})^+$, les sections efficaces d'excitation augmentent entre $v=0.04$ u.a. et $v=0.09$ u.a. (leurs valeurs doublent). Entre $v=0.1$ u.a. et $v=0.14$ u.a., elle sont stables. En fait, les courbes de potentiel (fig III-1b) montrent que la voie d'excitation $1f$ est fortement couplé avec la voie de capture $\xi_{1,H}$. Comme dans la collision $(\text{H}+\text{Na}_{19})^+$, le processus d'excitation n'est pas direct. Car l'électron passe d'abord par les voies de capture, notamment $\xi_{1,H}$. Dans la figure suivante, je montre les sections partielles d'excitation des les états $1f$ et $2p$.

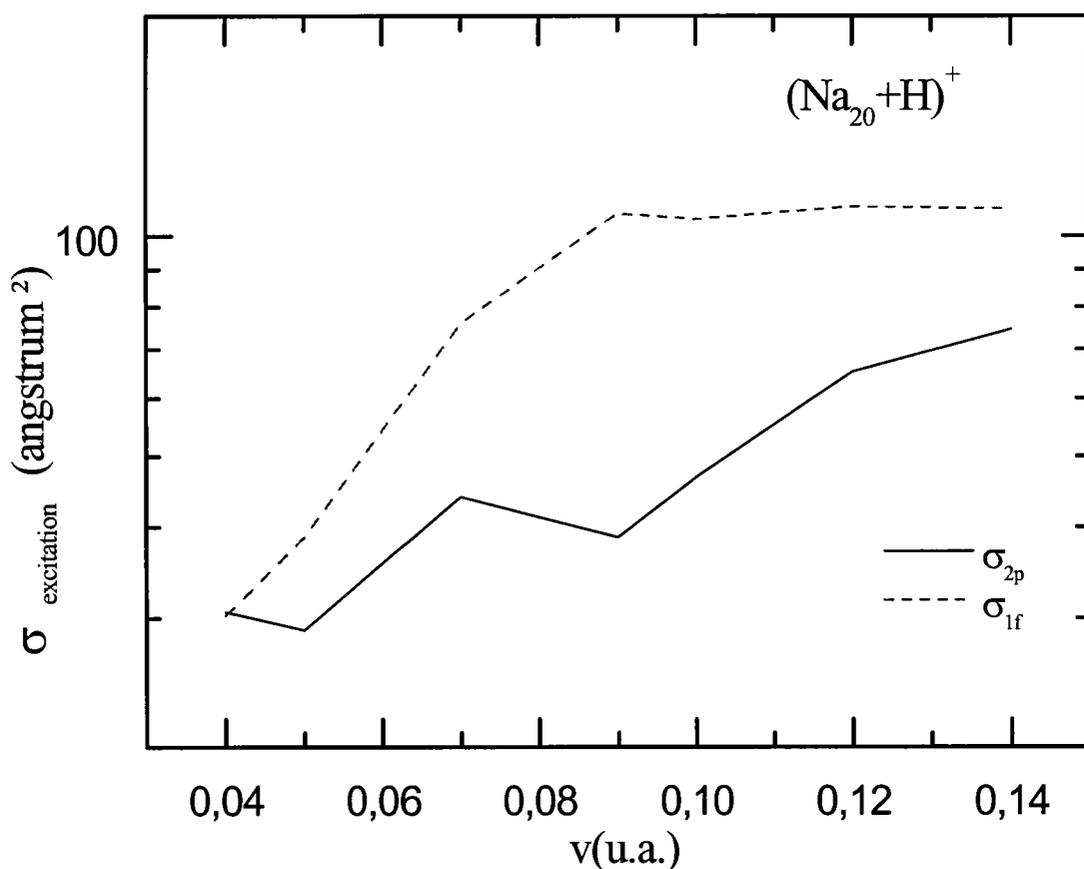
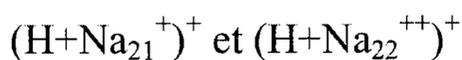


Figure III-9 : sections efficaces partielles d'excitation pour $(\text{Na}_{20}+\text{H})^+$

A basse vitesse d'impact, le processus d'excitation est plus faible que la capture, parce que les voies de capture sont plus proches des états de cœur. Quand la vitesse d'impact augmente, l'électron peuple les états les plus hauts, l'excitation dans l'état $1f$ est beaucoup plus importante que celle de l'état $2p$. A partir de $v=0.09$ u.a., les sections d'excitation dans l'état $1f$ sont constantes et donc l'état $2p$ est peuplé de plus en plus, les sections efficaces correspondantes σ_{2p} augmentent rapidement.



Pour ces deux systèmes, les états excités sont les plus proches des états de cœur. Comme les couplages entre eux sont efficaces à basse vitesse, l'excitation est importante. La figure suivante (III-10) montre qu'on excite principalement dans les états les plus bas ($1f$ et $2p$). Contrairement aux systèmes $(\text{H}+\text{Na}_{19})^+$ et $(\text{H}+\text{Na}_{20})^+$, l'excitation est directe. Quand la vitesse d'impact augmente, l'électron occupe des états plus hauts ($1g$ par exemple). Donc la contribution de ces derniers au processus d'excitation augmente avec la vitesse.

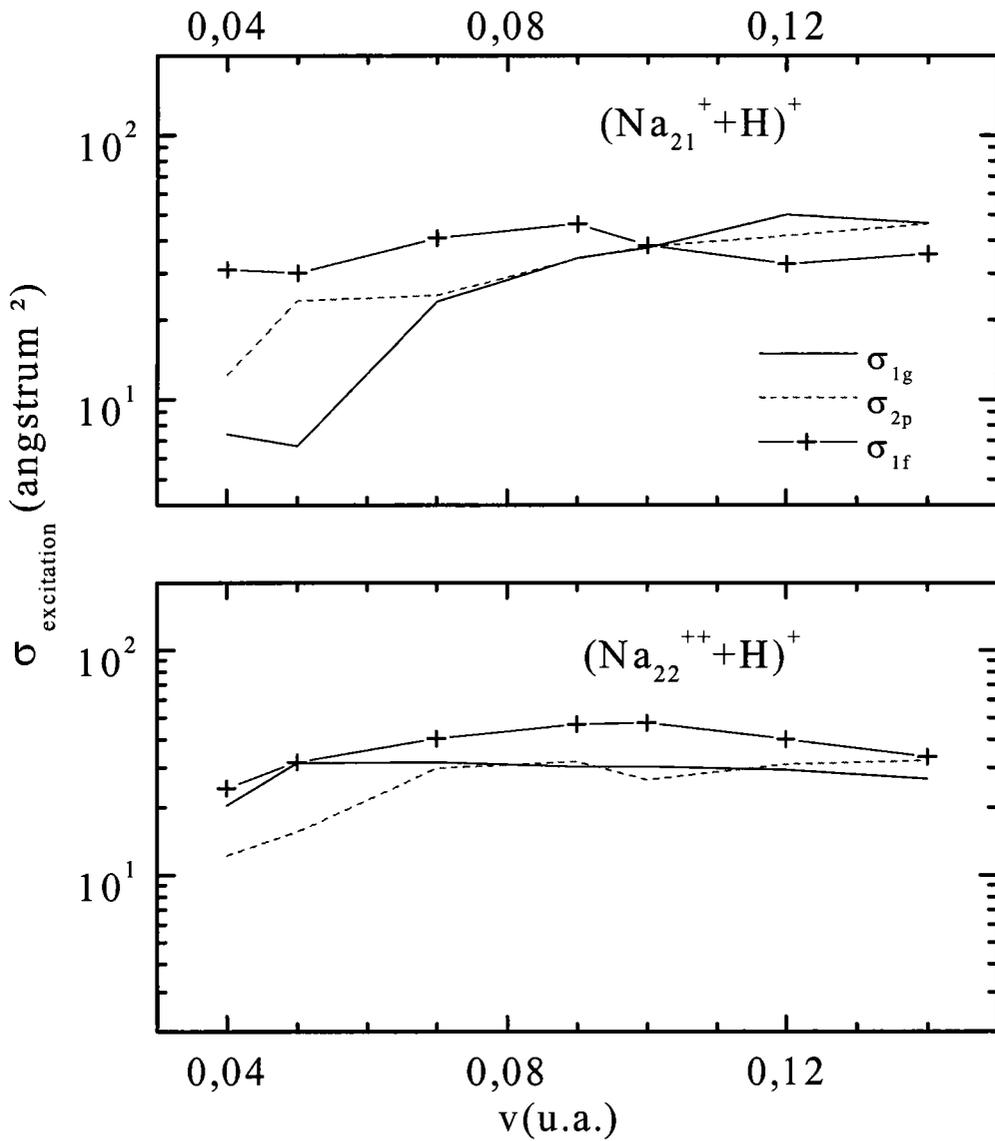


Figure III-11 : sections efficaces partielles d'excitation pour $(\text{Na}_{21}^+ + \text{H})^+$ et $(\text{Na}_{22}^{++} + \text{H})^+$

A partir des diagrammes de corrélation (fig III-1) et les sections partielles présentées jusqu'ici, on en déduit que les sections efficaces liées aux processus directs sont plus importantes que celle liées aux processus indirects.

III-3) ORIGINE DE L'ELECTRON EXCITE OU CAPTURE

Nous avons vu que les processus d'échange de charge et d'excitation dépendent fortement de la charge de l'agrégat utilisé. Il est important de voir de quel état de l'agrégat vient l'électron capturé ou excité. Pour cela, nous avons calculé les probabilités inclusives d'avoir, après la collision un électron dans une couche i , qui peut être une voie de capture (par exemple $\xi_{2,H}$) ou une voie d'excitation de l'agrégat (par exemple $2p$ ou $1f$), et un trou dans un état de cœur k de l'agrégat, où k peut être $2s$, $1d$, $1p$ ou $1s$. Cette probabilité notée P_i^k correspond à la transition de l'électron de l'état occupé k vers la voie (de capture ou d'excitation) i . Les sections efficaces correspondantes à ce processus sont notées σ_i^k . Prenons comme exemple le système $(\text{Na}_{21}^+ + \text{H})^+$.

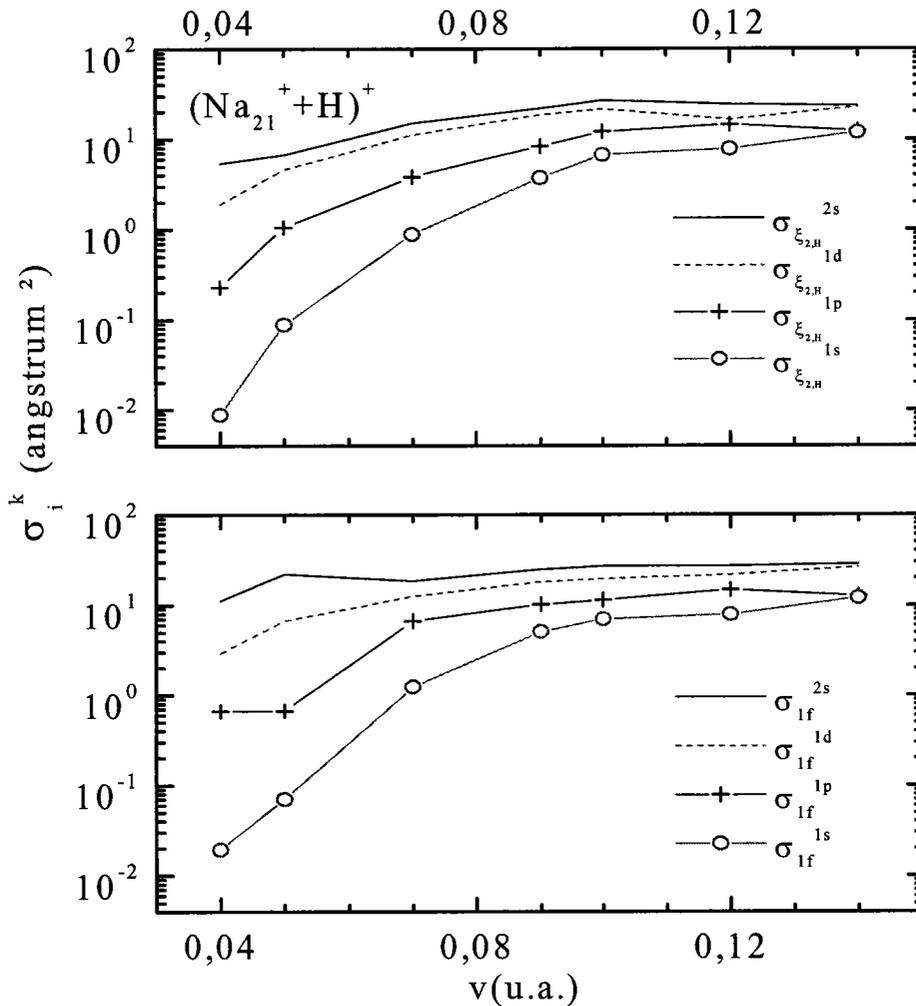


Figure III-11 : Origine de l'électron capturé ou excité pour la collision $(\text{Na}_{21}^+ + \text{H})^+$

Comme la capture et l'excitation dans les voies $\xi_{2,H}$ et $1f$ respectivement sont les plus importantes, nous avons choisi d'étudier l'origine de l'électron capturé ou excité en calculant les sections partielles $\sigma_{\xi_{2,H}}^k$ et σ_{1f}^k (k est un état de cœur de l'agrégat). La figure (III-11) montre que pour la capture, comme pour l'excitation les sections correspondantes à $k \equiv 2s$ et $1d$ sont plus importantes que les autres sections. Ceci veut dire que l'électron capturé ou excité a pour origine les couches les plus extérieures ($2s$ et $1d$). Quand la vitesse d'impact augmente, la contribution des orbitales $1p$ et $1s$ devient plus importante. Ces courbes confirment la discussion sur le rôle des états importants sur les sections totales pour les processus d'échange de charge et d'excitation vus plus haut.

III-4) IMPORTANCE DES PROCESSUS MULTI-ELECTRONIQUES

Toutes les sections efficaces présentées jusqu'ici décrivent des processus mono-électroniques. L'avantage de l'utilisation des probabilités inclusives, est de pouvoir décrire avec ce formalisme des processus multi-électroniques, parmi lesquels nous trouvons la capture-excitation.

Pour décrire le processus de capture-excitation, nous allons comparer pour la collision $(H+Na_{20})^+$, les deux probabilités inclusives $P_{\xi_{2,H}}$ et $P_{\xi_{2,H}}^{1f,2p,\overline{1f},\overline{2p}}$ (les orbitales avec et sans barre correspondent respectivement aux électrons avec spin up et spin down). $P_{\xi_{2,H}}$ représente la probabilité inclusive de trouver après la collision un électron dans la voie $\xi_{2,H}$. Cette probabilité inclut tous les processus qui conduisent à la formation de l'atome H, en particulier l'excitation de l'agrégat dans un des états $1f$ ou $2p$ en même temps que la capture. Par contre les voies de la capture-excitation sont exclus dans la deuxième probabilité $P_{\xi_{2,H}}^{1f,2p,\overline{1f},\overline{2p}}$, car les deux états d'excitations $1f$ et $2p$ doivent rester vide. Elle représente la probabilité de la pure capture dans l'état $\xi_{2,H}$. La différence entre les deux probabilités est due au mécanisme de capture-excitation. Dans la figure III-12 nous traçons les deux quantités $bP_{\xi_{2,H}}$ et $bP_{\xi_{2,H}}^{1f,2p,\overline{1f},\overline{2p}}$, b étant le paramètre d'impact « pour la collision $(H+Na_{20})^+$ ». Elle montre que le mécanisme de capture-excitation existe même à basse vitesse, il représente 20% pour $v = 0.04$ u.a.. L'importance de la capture - excitation augmente avec la vitesse d'impact, elle atteint 30 % pour $v = 0.1$ u.a..

Les processus multi-électroniques ne sont pas négligeables dans les collisions proton-agrégats, mais ils restent moins importants que les processus mono-électroniques.

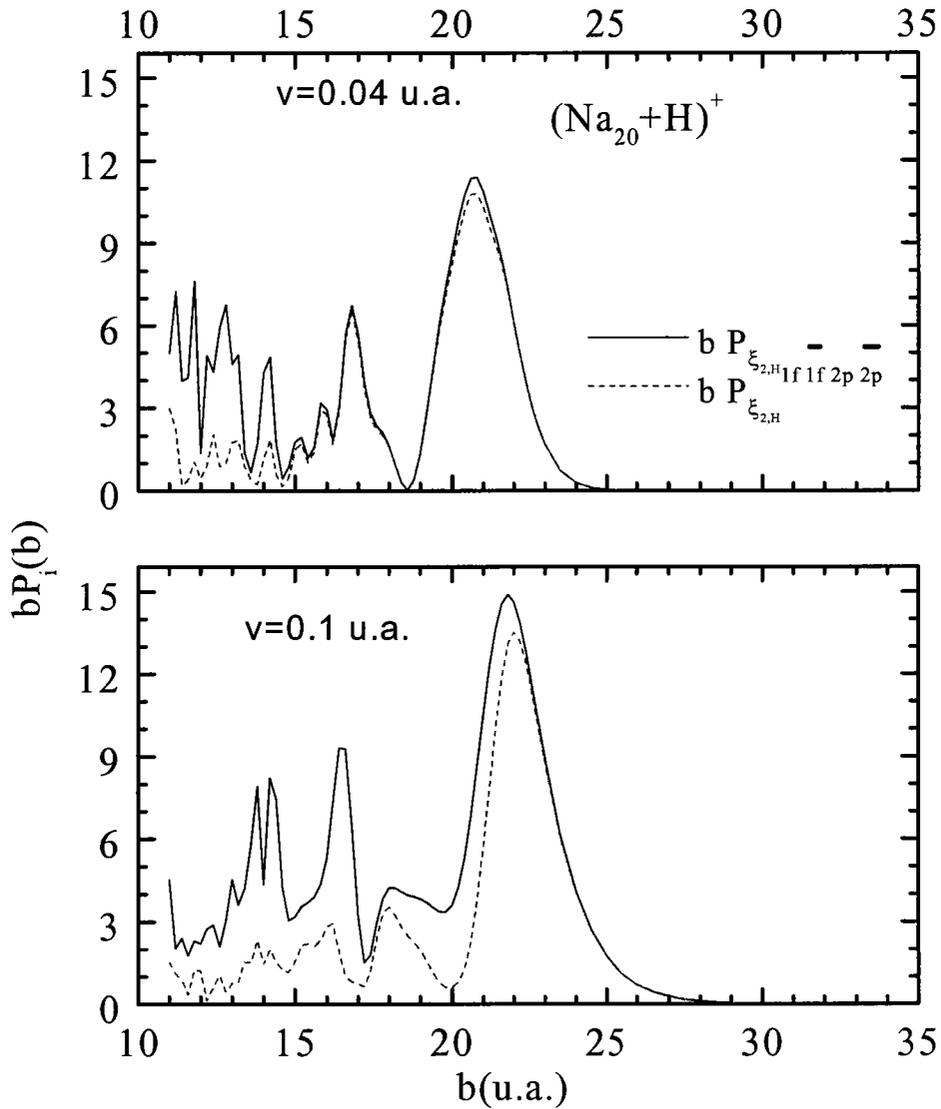


Figure III-12 : Illustration des processus multi - électroniques pour la collision $(Na_{20}+H)^+$

III-5) CONCLUSION

Dans cette première série de calculs, nous avons étudié la collision entre un proton lent et une série iso-électronique d'agrégats. Nous avons décrit les agrégats dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham en utilisant l'Approximation de la densité locale avec la correction d'auto-interaction (*LDA-SIC*). La collision a été traitée semi-classiquement dans le cadre du model *IEM*. Les sections efficaces d'échange de charge et d'excitation montrent que :

- Dans les deux cas $(\text{H}+\text{Na}_{19}^-)^+$ et $(\text{H}+\text{Na}_{20})^+$, la capture est plus importante que l'excitation parce que les voies de captures sont plus proches des états de cœur. Par contre, dans les deux autres systèmes $(\text{H}+\text{Na}_{21}^+)^+$ et $(\text{H}+\text{Na}_{22}^{++})^+$, le processus le plus important est l'excitation, car les états excités sont plus proches des états de cœur.

- $\sigma(\text{Na}_{19}^-) \gg \sigma(\text{Na}_{20}) > \sigma(\text{Na}_{21}^+) > \sigma(\text{Na}_{22}^{++})$

Le comportement des sections efficaces est en accord avec le type de potentiel qui décrit l'interaction H^+ -agrégat. Dans le premier cas, le potentiel est attractif, l'excitation et la capture sont très importantes. Quand on augmente la charge positive de l'agrégat, le potentiel devient plus répulsif. Par conséquent les sections efficaces diminuent.

- La figure III-11 montre que la capture-excitation est importante dans le cas des collisions ion-agrégat, contrairement aux collisions ion-atome. Mais les processus à un électron, comme la *pure* capture ou la *pure* excitation restent largement dominants.
- Dans notre régime d'énergie, l'électron capturé ou excité vient principalement des couches externes *2s* et *1d*. A haute vitesse d'impact, la contribution des autres couches devient plus importante.

Chapitre 4

INFLUENCE DE LA TAILLE DE L'AGREGAT A PARTIR DE L'ETUDE DES COLLISIONS ($H^+ + Na_N$)

Pour cette étude, les agrégats utilisés sont de type Na_N ($N=8, 20, 40$ et 92). Nous allons présenter les diagrammes de corrélation adiabatiques des quatre systèmes. Nous montrerons les sections efficaces totales et partielles.

IV-1) COURBES D'ENERGIE POTENTIELLE ADIABATIQUES

La figure (IV-1) montre les courbes des énergies adiabatiques de type σ (labellé à $R = \infty$) pour les systèmes $(H+Na_8)^+$, $(H+Na_{20})^+$, $(H+Na_{40})^+$ et $(H+Na_{92})^+$. Dans le tableau suivant, nous donnons les états utilisés dans les calculs pour chaque système.

Système étudié	Rayon de l'agrégat	Etats de cœur	Voies d'excitation considérées	Voies de capture
$(H+Na_8)^+$	8.0 u.a.	1s, 1p	1d, 2s, 1f	
$(H+Na_{20})^+$	10.8 u.a.	1s, 1p, 1d, 2s	1f, 2p	$\xi_{1,H}$
$(H+Na_{40})^+$	13.7 u.a.	1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p	1g, 2d, 3s, 1h, 2f	$\xi_{2,H}$
$(H+Na_{92})^+$	18.0 u.a.	1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, 3s, 1h	2f, 3p, 1i, 2g	

Tableau IV-1 : Les états moléculaires considérés dans les calculs.

Suivant les mêmes arguments (fig IV-2) que dans le cas des agrégats chargés, nous n'avons pas inclus dans les calculs les orbitales de type π . Le tableau IV-2 montre tous les états diabatisés pour les quatre systèmes.

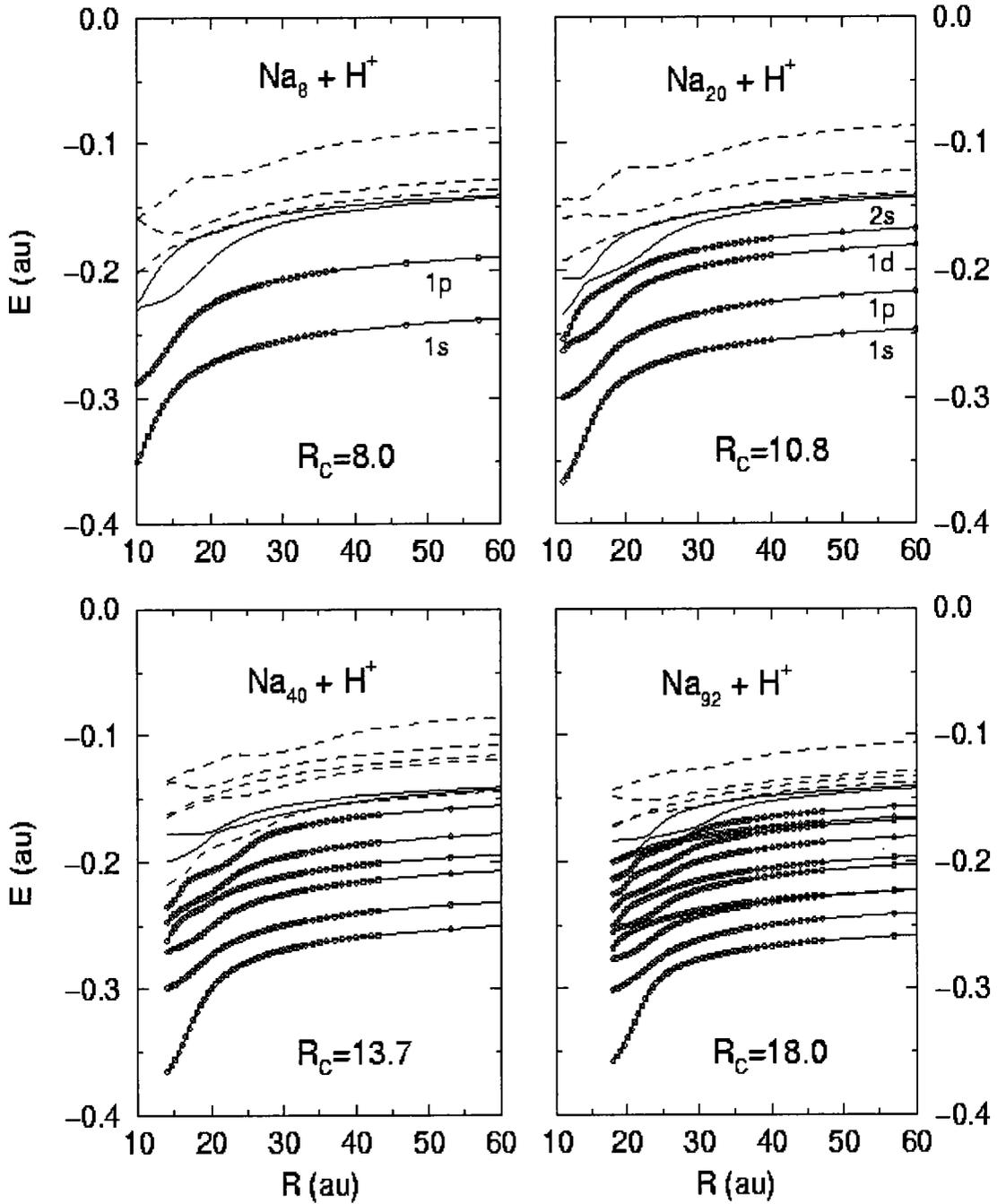


Figure IV-1. Courbes de potentiels adiabatiques (états σ). En pointillé : les états excités des agrégats. Courbes continues : les voies de capture de H. Cercles ouverts : les états de cœur des agrégats.

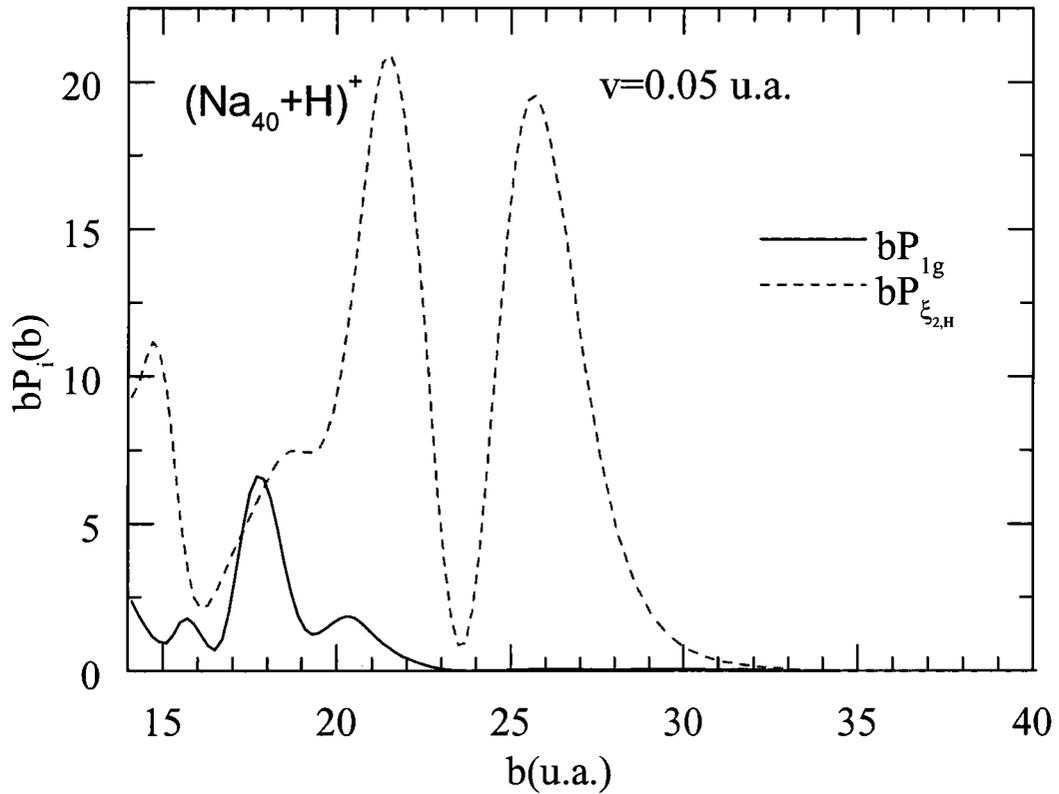


Figure IV-2 : Probabilités inclusives d'échange de charge $bP_{\xi_{2,H}}$ et d'excitation bP_{1g} (multipliés par le paramètre d'impact b) en fonction de b . Elles représentent respectivement les probabilités inclusives d'avoir un électron, capturé dans la voie $\xi_{1,H}$ de H et excité dans la voie $1g$ de Na_{40} .

Système étudié	états diabatisés	distance de diabatisation(R(u.a.))
$(\text{H}+\text{Na}_8)^+$	$\xi_{1,H} - 1d$	25 u.a.
$(\text{H}+\text{Na}_{20})^+$	$\xi_{1,H} - 1f$	30 u.a.
$(\text{H}+\text{Na}_{40})^+$	$\xi_{1,H} - \xi_{2,H}$	23 u.a.
$(\text{H}+\text{Na}_{92})^+$	$\xi_{2,H} - 1h$	32 u.a.
	$\xi_{1,H} - 2f$	35 u.a.

Tableau IV-2 : Les états qui ont été diabatisés pour les quatre systèmes étudiés

IV-2) SECTIONS EFFICACES D'ECHANGE DE CHARGE ET D'EXCITATION

La figure (IV-3) montre les sections efficaces d'échange de charge et d'excitation, en fonction de la vitesse d'impact.

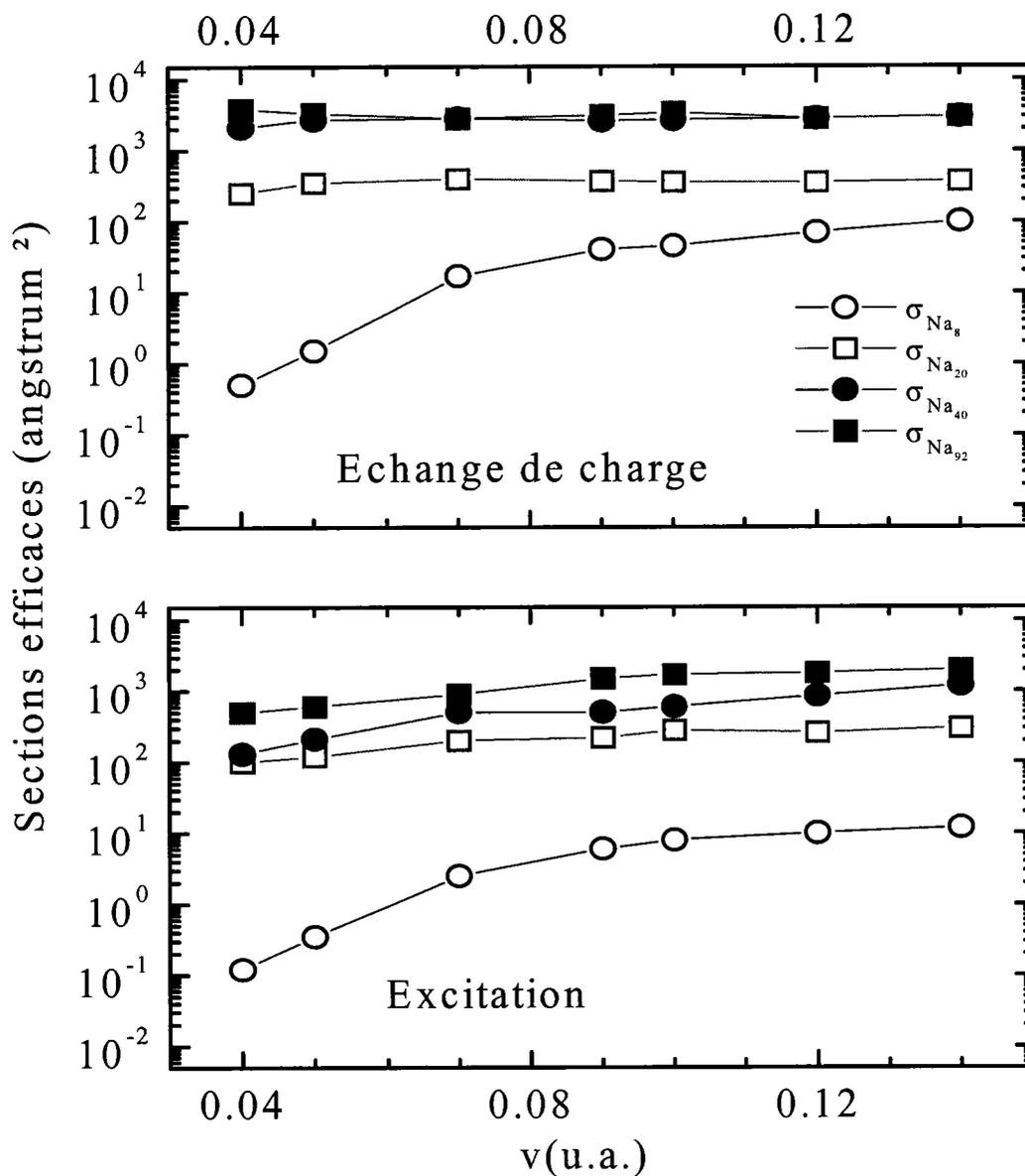


Figure IV-3 : Les sections efficaces d'échange de charge et d'excitation

IV-2-a) PROCESSUS D'ÉCHANGE DE CHARGE :

Les agrégats étant neutres, l'interaction avec le proton est de type polarisation, soit $\left(\propto \frac{\alpha}{R^4}\right)$. Sur la figure IV-3, les sections efficaces d'échange de charge ont deux comportements :

- Les sections efficaces sont quasiment invariantes en fonction de la vitesse pour des tailles d'agrégats de 20, 40 et 92 atomes. La valeur des sections des cibles Na40 et Na92 sont du même ordre de grandeur. En revanche, pour la cible de 20 atomes, les sections efficaces sont 10 fois moins importantes.
- Pour Na₈, les sections augmentent rapidement entre $v=0.04$ u.a. et $v=0.09$ u.a.. Au-delà, les sections efficaces sont quasiment constantes.

Pour les agrégats Na₂₀, Na₄₀ et Na₉₂, la différence énergétique entre les états de cœur et les voies de capture est très faible. Ceci augmente l'importance des couplages radiaux et par conséquent les sections efficaces d'échange de charge, même à basse vitesse. Par contre, pour la cible Na₈, la différence énergétique entre les états de cœur et les voies de capture est très importante. Donc, les couplages radiaux correspondants sont moins importants. A basse vitesse ($v=0.04$ u.a.), le processus d'échange de charge est faible, quand la vitesse augmente (jusqu'à $v=0.09$ u.a.) les couplages radiaux deviennent plus efficaces. Ceci augmente rapidement les sections efficaces. Au-delà de cette vitesse, on trouve le même comportement que celles des autres cibles, c'est à dire la quasi-constance des sections.

Pour mieux comprendre l'effet de la taille sur le comportement des sections efficaces d'échange de charge, nous allons les comparer pour une vitesse constante avec les sections efficaces géométriques (fig IV-4). Ces dernières sont définies par la relation $\sigma_{geom} = \pi R_C^2$. Elle donne la surface de la sphère du *Jellium* qui représente l'agrégat. Les sections efficaces de capture sont beaucoup plus grandes que les sections efficaces géométriques, à haute et à basse vitesse d'impact, à l'exception de celles de la collision (H+Na₈)⁺.

Pour les agrégats de petites tailles (Na₈), Les sections efficaces de capture sont très faibles. Car la différence énergétique entre les voies de capture et les états de cœur est grande, ceci diminue la probabilité inclusive de la transition électronique vers ces voies. Quand on augmente la vitesse d'impact, les sections efficaces augmentent rapidement (fig IV-4), elles sont du même ordre que la section géométrique pour $v=0.12$ u.a..

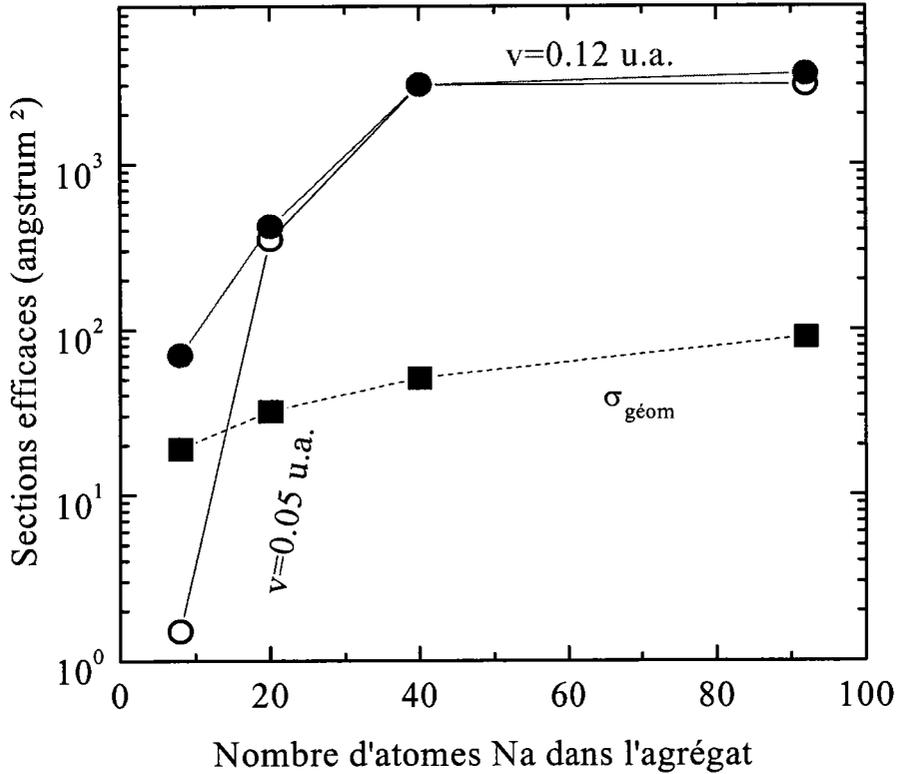


Figure IV-4 : Comparaison entre les sections efficaces d'échange de charge et les sections efficaces géométriques pour deux vitesses d'impact 0.05 u.a. et 0.12 u.a.

Pour les autres systèmes, les sections efficaces d'échange de charge sont beaucoup plus grandes que les sections géométriques. Si on associe à chaque section efficace une sphère de rayon R , correspondant à un croisement évité efficace, on voit que cette dernière surface est beaucoup plus grande que l'agrégat. Cela veut dire que le transfert de charge a lieu loin de la surface de l'agrégat. La figure IV-4 montre que les sections efficaces sont presque les mêmes à partir de 40 atomes de sodium dans l'agrégat. Ce qui veut dire que la taille de l'agrégat n'est pas le seul responsable de l'augmentation des sections efficaces. En fait, cet effet de taille est plus important pour les petits agrégats, parce que la variation du nombre d'électrons (entre 8

et 20 électrons par exemple) change considérablement les différences énergétiques entre les orbitales moléculaires, et donc la densité des états occupés.

Quand on continue à augmenter le nombre d'électron (et donc la taille de l'agrégat), les orbitales moléculaires deviennent plus denses. A partir d'une taille donnée (Na₄₀ dans notre cas), la variation dans les courbes des énergies est minimale, ce qui donne des sections efficaces similaires pour les grandes tailles des agrégats (Na₄₀ et Na₉₂)

Nous remarquons que les sections efficaces de capture présentent le même comportement, elles sont quasiment constantes. Ce comportement est similaire aux sections efficaces de capture dans la collision (H+Na)⁺ [63, 64]. En effet, Les couplages entre la voie de capture $\xi_{2,H}$ et les états de cœur sont beaucoup plus importants que ceux liés à $\xi_{1,H}$. La capture dans $\xi_{2,H}$ est dominante et quasiment constante pour toutes les vitesses. Ce qui donne à la section totale ce comportement de saturation (nous allons voir cet effet en détail par la suite).

Dans ce qui suit, je vais présenter les sections efficaces partielles d'échange de charge pour les trois cibles Na₉₂. Nous généralisons les résultats pour les autres cibles.



Pour la cible Na₉₂, la capture dans la voie $\xi_{2,H}$ est dominante (la même remarque pour Na₈, Na₂₀ et Na₄₀). Car les couplages entre $\xi_{2,H}$ et les états de cœur sont très efficaces. La capture dans la voie $\xi_{1,H}$ est très inférieure. On s'attendait à ce que la section efficace de capture dans la voie $\xi_{1,H}$ augmente avec la vitesse. La figure IV-5, montre qu'elle décroît. En effet, les couplages radiaux entre $\xi_{1,H}$ et les voies d'excitation deviennent plus importants quand la vitesse augmente. Par conséquent, l'électron passe aux voies excitées via cette voie de capture, ce qui explique la diminution de la section efficace $\sigma_{\xi_{1,H}}$. Cette diminution n'a pas une grande influence sur la section totale, parce que la section partielle $\sigma_{\xi_{2,H}}$ est quasi stable, et elle est beaucoup plus importante que $\sigma_{\xi_{1,H}}$. Par conséquent, la section totale prend le comportement de $\sigma_{\xi_{2,H}}$. Nous avons calculé les sections partielles pour les autres systèmes et nous avons trouvé le même comportement.

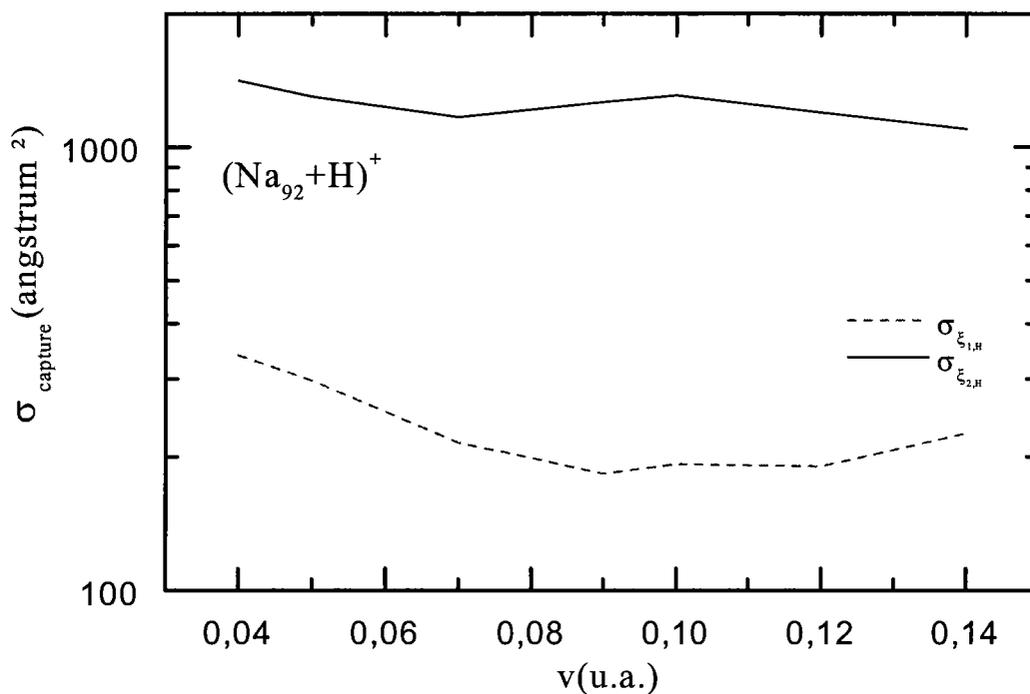


Figure IV-5 : Sections efficaces partielles d'échange de charge pour $(Na_{92}+H)^+$

IV-2-b) PROCESSUS D'EXCITATION :

La figure IV-3 montre deux comportements dans les sections efficaces d'excitation :

- Elles augmentent légèrement avec la vitesse d'impact. Pour Na_8 , l'augmentation est plus rapide.
- Elles augmentent avec la taille de l'agrégat. Cette augmentation n'est pas linéaire, elle est plus importante pour les petits agrégats (Na_8 et Na_{20}) et plus faible pour les grandes tailles (Na_{40} et Na_{92}).

Dans le cas où la cible est un agrégat Na_8 , Na_{20} ou Na_{92} , les voies d'excitation sont séparées des états de cœur par les voies de capture. Pour Na_{40} , la voie d'excitation $1g$ est

directement couplée aux états de cœur, nous allons voir par la suite, que pour ce dernier système, la contribution des autres voies d'excitation est aussi importante que celle de 1g.

L'excitation n'est pas un processus direct, l'électron doit d'abord passer par les voies de capture. Par conséquent, les sections efficaces d'excitation sont plus faibles à basse vitesse.

Quand on augmente la vitesse d'impact, les couplages radiaux entre les voies d'excitation et les états de cœur deviennent plus importants, la transition est directe. Ce qui explique l'augmentation des sections efficaces d'excitation.

Comme pour l'échange de charge, les sections efficaces d'excitation augmentent avec la taille de l'agrégat. Cette augmentation n'est pas linéaire, elle est beaucoup plus importante entre Na₈ et Na₂₀. La différence énergétique entre les états de cœur et les voies d'excitation pour le premier agrégat est beaucoup plus important que celui de second. Par conséquent pour une même vitesse, la probabilité de transition de l'électron vers une voie d'excitation pour une cible Na₂₀ est plus importante que la probabilité d'excitation pour une cible Na₈.

Pour Na₄₀ et Na₉₂ les voies d'excitation sont plus proches des états de cœur que pour les autres cibles (fig IV-1). Les couplages entre les voies d'excitation et les états de cœur sont plus importants. Ceci donne des sections efficaces plus grandes.

Nous allons montrer comme exemple, les sections partielles d'excitation pour Na₄₀ et Na₉₂. Pour Na₈ et Na₂₀ Nous avons trouvé le même comportement des sections partielles.



Dans ce cas, les voies d'excitation sont séparées des états de cœur par les voies de capture, à l'exception de 1g. La figure IV-6, montre que l'excitation à basse vitesse dans 1g est dominante, parce qu'elle est directe, contrairement à l'excitation dans les autres voies (2g, 3s par exemple). Quand on augmente la vitesse d'impact, les couplages radiaux entre les voies d'excitation et les états de cœur deviennent plus importants, le passage direct de l'électron est possible, ce qui augmente rapidement l'excitation vers ces voies. Par contre, la contribution de 1g au processus d'excitation diminue, parce que l'électron à haute vitesse peuple les voies d'excitation les plus hautes.

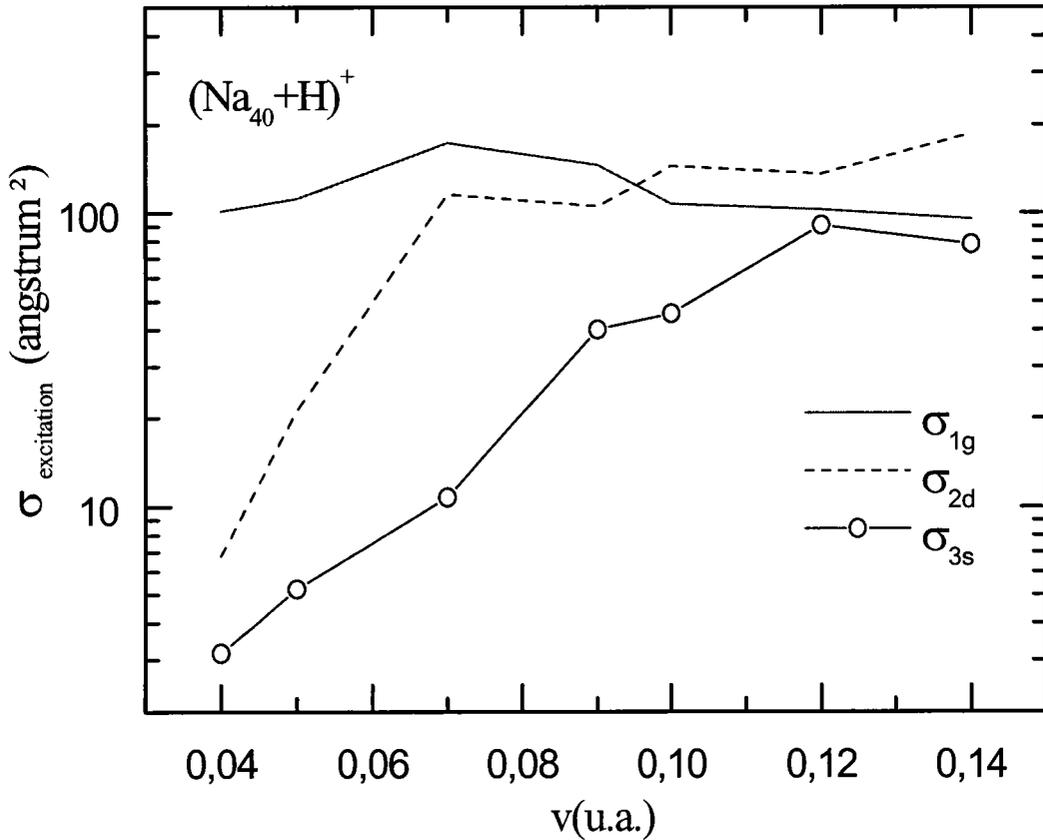


Figure IV-6 : Sections efficaces partielles d'excitation pour $(\text{Na}_{40}+\text{H})^+$



Dans le cas où la cible serait un agrégat Na_{92} , la voie d'excitation $2f$ est fortement couplée aux voies de capture, d'un autre côté, elle est (par rapport aux autres voies d'excitation) la plus proche des états de cœur. Par conséquent l'excitation dans $2f$ est dominante. Avec l'augmentation de la vitesse, les couplages entre les voies d'excitation les plus hautes et les états de cœur deviennent plus importants, ce qui augmente les sections efficaces partielles. La contribution des autres voies d'excitation augmente donc avec la vitesse d'impact (même comportement pour Na_8).

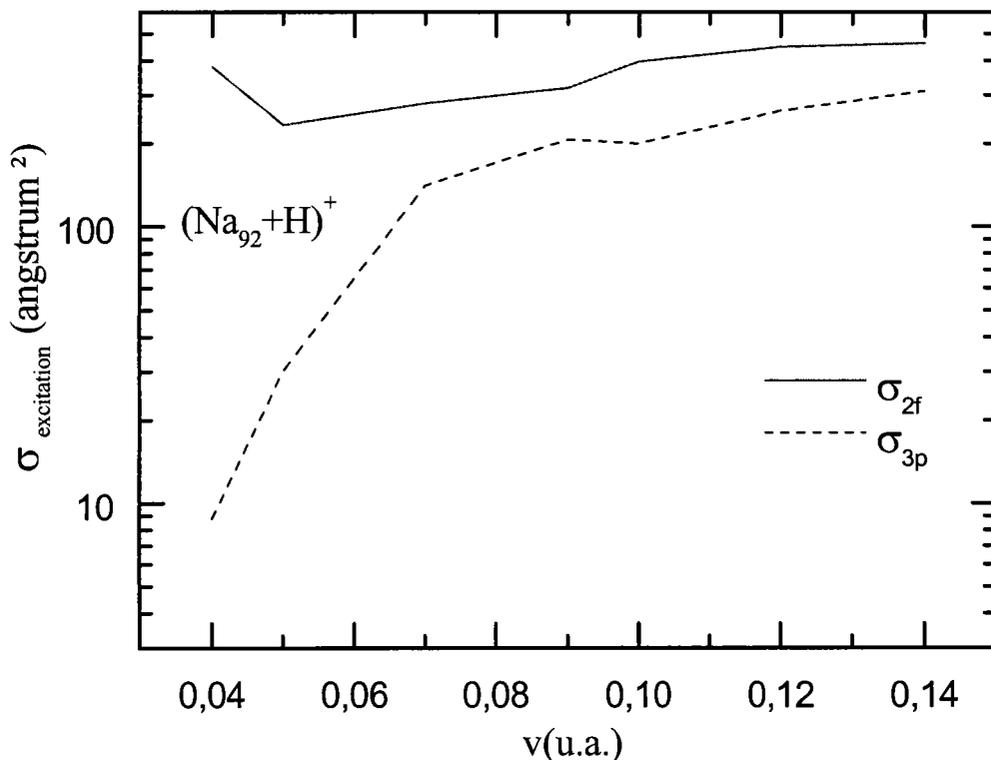


Figure IV-7 : Sections efficaces partielles d'excitation pour $(Na_{92}+H)^+$

Pour les quatre systèmes, le processus d'échange de charge est plus important que l'excitation. Par exemple, pour une vitesse $v=0.09$ u.a., la capture est 7 fois plus importante que l'excitation pour une cible Na_8 , 1.5 fois pour Na_{20} , 6 fois pour Na_{40} et 2 fois pour Na_{92} . Ceci est dû à l'emplacement des voies d'excitation par rapport aux voies capture et les états de cœur des agrégats. Dans cette série neutre, le transfert de charge et un processus direct, contrairement à l'excitation, ce qui donne des sections efficaces de capture beaucoup plus importantes.

Les figures des sections efficaces partielles (fig IV-5, IV-6 et IV-7) montrent qu'à basse vitesse d'impact, le peuplement des voies les plus proches des états de cœur est dominant ($\zeta_{2,H}$ par exemple pour le processus de capture). A haute vitesse, le peuplement des voies les plus externes prend de l'importance.

IV-3) ORIGINE DE L'ELECTRON CAPTURE OU EXCITE

La figure IV-8 montre les sections efficaces σ_i^k , où k est un état de cœur de l'agrégat ($k \equiv 2p, 1f, 2s$ ou $1d$), i est une voie de capture ($\xi_{2,H}$) ou une voie d'excitation ($1g$). σ_i^k représente la section efficace correspondante à la probabilité inclusive pour qu'un électron passe de son état initial (état de cœur) k vers un état i .

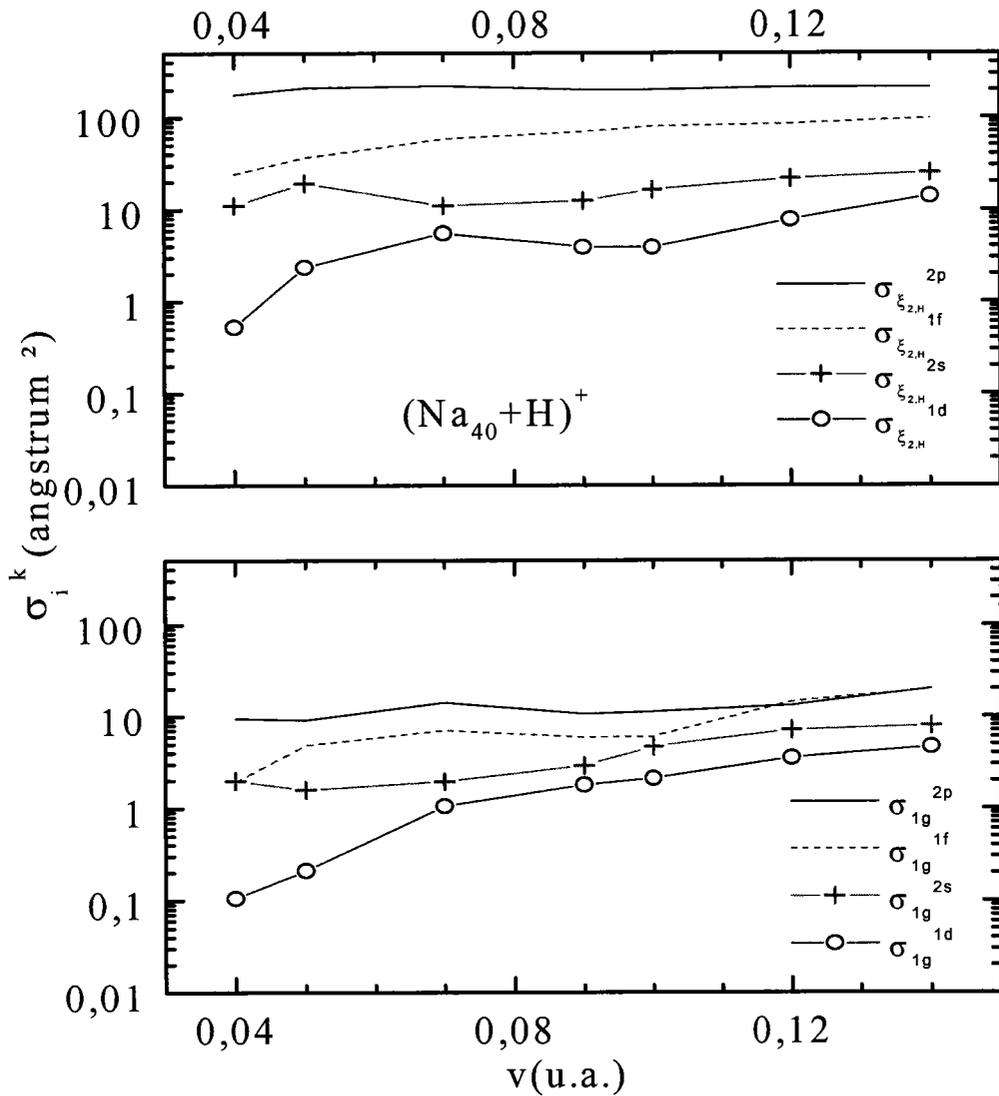


Figure IV-8 : L'origine de l'électron excité ou capturé

La figure IV-8 montre pour le système $(\text{H}+\text{Na}_{40})^+$, qu'à basse vitesse, les sections partielles σ_{1g}^{2p} et $\sigma_{\xi_{2,H}}^{2p}$ sont les plus importantes. L'électron excité ou capturé vient principalement de la couche électronique la plus externe $2p$. Comme l'état de cœur $2p$ est le plus proche (par rapport aux autres états de cœur) des voies d'excitation et de capture, les couplages radiaux correspondants sont les plus importants. Quand on augmente la vitesse d'impact, les couplages radiaux des voies d'excitation et de capture avec les états de cœur les plus profonds deviennent plus importants, ce qui augmente la contribution de ces derniers aux processus d'excitation et d'échange de charge. On voit sur la figure IV-8 que la capture et l'excitation à partir des états profonds comme $1d$ augmente avec la vitesse d'impact. Ce résultat est trouvé également pour les autres systèmes neutres (Na_8 , Na_{20} et Na_{92}), et également les systèmes chargés (fig III-11).

IV-4) CONCLUSION

Dans cette deuxième série de calculs, nous avons étudié la collision entre un proton lent et des agrégats neutres. Les calculs des sections efficaces d'échange de charge et d'excitation ont montré que :

- Dans les quatre cas $(\text{Na}_8+\text{H})^+$, $(\text{Na}_{20}+\text{H})^+$, $(\text{Na}_{40}+\text{H})^+$ et $(\text{Na}_{92}+\text{H})^+$, la capture est plus importante que l'excitation parce que les voies de capture sont les plus proches des états de cœur. Par conséquent, la capture électronique est directe, contrairement à l'excitation.
- $\sigma(\text{Na}_{92}) \approx \sigma(\text{Na}_{40}) > \sigma(\text{Na}_{20}) \gg \sigma(\text{Na}_8)$
 Quand on augmente la taille de l'agrégat, on augmente le nombre d'électrons dans le puits de potentiel, les courbes d'énergie moléculaires sont plus denses et donc les couplages radiaux sont efficaces. L'échange de charge et l'excitation deviennent plus importantes. A partir d'une taille critique, on arrive à une saturation dans les sections efficaces d'échange de charge. Celles d'excitation continuent à augmenter « doucement » avec la taille de l'agrégat et la vitesse d'impact.
- Dans notre régime d'énergie : l'électron capturé ou excité vient principalement des états les plus externes. A haute vitesse d'impact, la contribution des états internes augmente.

Cluster-size dependence of electron capture and excitation cross sections in proton- Na_n collisions

F. Martín

Departamento de Química, C-9, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

M. F. Politis

GPS, Université de Paris VII, 2 place Jussieu, 75251 Paris, France

B. Zarour, P. A. Hervieux, J. Hanssen, and M. E. Madjet
LPMC, Institut de Physique, Technopôle 2000, 57078 Metz, France

(Received 1 June 1999)

We have evaluated electron capture and excitation cross sections for $\text{H}^+ + \text{Na}_n$ collisions ($n = 8, 20, 40, 92$) in the impact energy range 40–500 eV. The theoretical method includes the many-electron aspect of the problem and makes use of realistic cluster potentials obtained with density-functional theory and a spherical jellium model. Both electron capture and excitation cross sections increase monotonically with cluster size, but the rate of this increase is much more pronounced than expected from purely geometrical considerations. Also, capture cross sections are between one and two orders of magnitude larger than the geometrical cross sections. For the larger systems, our results differ from recent theoretical estimates obtained at higher impact energies. [S1050-2947(99)08611-4]

PACS number(s): 36.40.Sx, 34.70.+e

I. INTRODUCTION

Recent experimental works have shown that low energy collisions of highly charged ions with metal clusters are efficient ways to produce positively charged clusters [1,2]. An interesting application is the formation of clusters with critical charge-size ratios that may be difficult to produce using standard photoionization techniques. This has been spurred during this decade by the important progress in the production of mass-selected clusters with a well defined number of alkali-metal atoms [3]. Despite these experimental efforts, the basic mechanisms leading to electron capture are not yet well understood. This is due in part to the large number of active electrons, which may lead to multiple processes [4–6] that cannot be described in terms of a single electron picture. To better understand electron capture processes, recent theoretical attempts have mainly concentrated on collisions of metal clusters with *one-electron* atoms (mostly alkali metals) [7–9] or singly charged ions (mostly protons) [10–12]. In the first case, some experimental information is also available [13].

An important aspect of the problem is the cluster-size dependence of the capture cross sections (see, e.g., the experiments of Ref. [13]). Such a study has been performed theoretically by Børve and Hansen [10] for the case of $\text{H}^+ + \text{Na}_n$ collisions at 1–16 KeV impact energies from $n = 1$ to 75. Apart from statistical factors, these authors have used a single electron model in which the cluster potential is represented by a spherical box modified by a Coulomb tail. A fully microscopic description including all the active electrons of the problem as well as all nuclear degrees of freedom is only possible for small metal clusters (typically containing fewer than 10 atoms [8,9]). However, recent theoretical developments [11,12] have shown that, for medium-size closed-shell metal clusters, it is still possible to account for the many-electron aspect of the problem by freezing the cluster nuclear degrees of freedom during the

collision. A necessary condition for the validity of this approximation is that the collision time is much shorter than the vibrational period of the cluster ionic cores.

The simplest way to implement such an idea is using the spherical jellium model [14] to represent the cluster ionic background. This model leads to an accurate description of the shell structure and ionization potential of closed-shell metal clusters, and has been used by several authors in the context of ion(atom)-cluster collisions [4,7,15]. In Refs. [11,12] we have used this approximation to study electron capture and excitation for the $\text{H}^+ + \text{Na}_{20} \rightarrow \text{H} + \text{Na}_{20}^+$ reaction. Here, we extend the study to Na_8 , Na_{40} , and Na_{92} closed-shell clusters and analyze the behavior of neutralization and excitation cross sections as functions of cluster size. The theoretical method is inspired by the molecular approach of ion-atom collisions and, therefore, it is aimed at investigating collisions at impact velocities smaller than that of cluster electrons (see below). For this reason, in this work we have restricted ourselves to impact energies smaller than 0.5 KeV.

The paper is organized as follows. In Sec. II, we briefly outline the theoretical method. We present in Sec. III the calculated cross sections and the potential energy curves that are relevant for the collision study. We end the paper with some conclusions in Sec. IV. Atomic units are used throughout unless otherwise stated.

II. THEORETICAL METHOD

The electrons are described as moving in both the effective potential representing the cluster and the projectile potential (this is also the case for the *molecular* method in ion-atom collisions). Closed-shell Na clusters, such as those considered in this work, are accurately described by the spherical jellium model [14], which consists in replacing the real ionic core potential by a constant positive background of radius R_C . In this context, we apply the Kohn-Sham formulation of density-functional theory and describe the cluster

electron density in terms of single-particle orbitals. The corresponding one-electron potentials, V_C , have been obtained using a local-density approximation with exchange, correlation, and a self-interaction correction (see Ref. [11] for details). The latter correction ensures the correct asymptotic behavior $-1/r$ of the potential, which is crucial in the present study because capture and excitation processes occur mainly at large distances. An important consequence of the quasiseparability of the cluster Hamiltonian is that the total N -electron Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$ can be written as a sum of one-electron effective Hamiltonians, $\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$, with

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_P(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|) + V_C(\mathbf{r}), \quad (1)$$

where V_P is the proton Coulomb potential, $V_P = -1/|\mathbf{r}-\mathbf{R}|$, and V_C is the cluster potential. Notice that the origin of electronic coordinates has been placed on the cluster center; \mathbf{R} is the proton position vector. Thus, the N -body dynamical treatment reduces to the study of N single-particle problems. This is equivalent to the independent electron model (IEM) of atomic collisions.

We treat the collision in the framework of the impact parameter method, i.e., the projectile follows a straight line trajectory whereas the electrons are described quantum mechanically. Assuming that each electron i is initially in a $\phi_i(\mathbf{r})$ spin orbital of energy ϵ_i , then one has to solve a set of N time-dependent Schrödinger equations

$$\hat{h} \psi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{d}{dt} \psi_i(\mathbf{r}, t), \quad i = 1, \dots, N, \quad (2)$$

where each $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ is subject to the initial condition

$$\lim_{t \rightarrow t_0} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \phi_i(\mathbf{r}) \exp[-i\epsilon_i t_0]. \quad (3)$$

The transition probability to a specific final configuration $(f_1, \dots, f_N) = \|\phi_{f_1} \cdots \phi_{f_N}\|$ is given by the $(N \times N)$ determinant [16]:

$$P_{f_1, \dots, f_N} = \det(\gamma_{nn'}); \quad n, n' = 1, \dots, N, \quad (4)$$

where $\gamma_{nn'}$ is the one-particle density matrix, $\gamma_{nn'} = \langle f_n | \hat{\rho} | f_{n'} \rangle$, and $\hat{\rho}$ is the density operator which accounts for the time evolution of the spin orbitals. Since all processes leading to the same final state of the projectile contribute to the measured cross section, one has to evaluate *inclusive* cross sections [16]. The inclusive probability P_{f_1, \dots, f_q}^q of finding q of the N electrons in the subconfiguration (f_1, \dots, f_q) while the remaining $N-q$ ones occupy any other states is given by an ordered sum over all exclusive probabilities, which include that subconfiguration. This probability is given by the $(q \times q)$ determinant [16]

$$P_{f_1, \dots, f_q}^q = \det(\gamma_{nn'}); \quad n, n' = 1, \dots, q; \quad q < N. \quad (5)$$

The inclusive probability of finding q occupancies and $L-q$ holes, $P_{f_1, \dots, f_q}^{f_{q+1}, \dots, f_L}$, can be written in terms of probabilities (5) related only to occupancies (see Ref. [16]). As shown in [11], the latter probabilities can be used to evaluate the energy deposit after the collision. Since we are dealing with

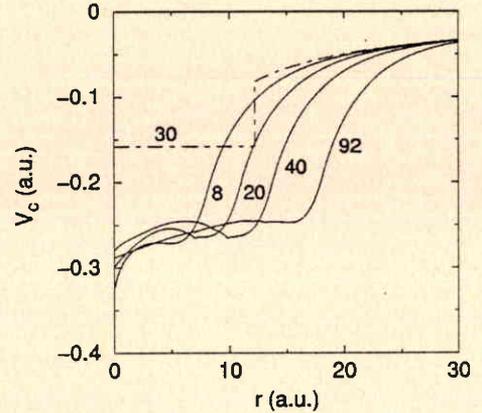


FIG. 1. Calculated cluster potentials V_C for Na_8 , Na_{20} , Na_{40} , and Na_{92} using the theory described in Sec. II. The chain line shows the potential used by Børve and Hansen [10] for Na_{30} .

neutral clusters and the impact energy is rather low, the energy deposit is not large enough to induce significant cluster fragmentation (Ref. [11] shows in fact that, for N_{20} , only a monomer may be evaporated, but with an extremely long lifetime). For this reason, we have not computed the energy deposits in the present work.

III. CALCULATIONS AND RESULTS

The calculated one-electron potentials for Na_8 , Na_{20} , Na_{40} , and Na_{92} are shown in Fig. 1. We have included in the same figure the potential used by Børve and Hansen for Na_{30} . As can be seen in the figure, the calculated V_C potentials do not exhibit a steplike behavior around $r = R_C$. More interestingly, the classical Coulomb behavior is only observed at very large values of r . We will see below that this has important consequences on the values of the calculated cross sections. The calculated ionization potentials are 4.7, 4.1, 3.8, and 3.8 eV, respectively, to be compared with the experimental values 4.2, 3.8, 3.6, and 3.5 eV [3].

Now, in order to solve the time-dependent Schrödinger equations associated with the single-particle Hamiltonian in Eq. (1), one has to expand the one-electron wave functions in a basis of Born-Oppenheimer (BO) *molecular* states $\{\chi_k(\mathbf{r}, R)\}$. These states have been obtained by diagonalizing \hat{h} in a two-center *atomic* basis built from spherical Gaussian-type orbitals (GTO) with angular momentum up to $l=6$. In Fig. 2 we show the BO potential energy curves for the σ states of the $(\text{Na}_8\text{-H})^+$, $(\text{Na}_{20}\text{-H})^+$, $(\text{Na}_{40}\text{-H})^+$, and $(\text{Na}_{92}\text{-H})^+$ *quasimolecules*. The occupied orbitals are, respectively, $1s$ and $1p$ for Na_8 , $1s$, $1p$, $1d$, and $2s$ for Na_{20} , $1s$, $1p$, $1d$, $2s$, $1f$, and $2p$ for Na_{40} , and $1s$, $1p$, $1d$, $2s$, $1f$, $2p$, $1g$, $2d$, $3s$, and $1h$ for Na_{92} (for simplicity, we use the “separate atom” notation to refer to molecular orbitals). The highest occupied molecular orbital (HOMO) is, respectively, $1p$, $2s$, $2p$, and $1h$. Asymptotically occupied cluster orbitals mainly interact with the $n=2$ orbitals of H. The latter are in fact Stark hybrids produced by the cluster electric field. It can be seen in the four cases that the energy curves associated with the HOMO present avoided crossings with the lowest Stark hybrid. The corresponding radial couplings have been evaluated as in Ref. [11] and present sharp maxima at around $R=16, 20, 25,$

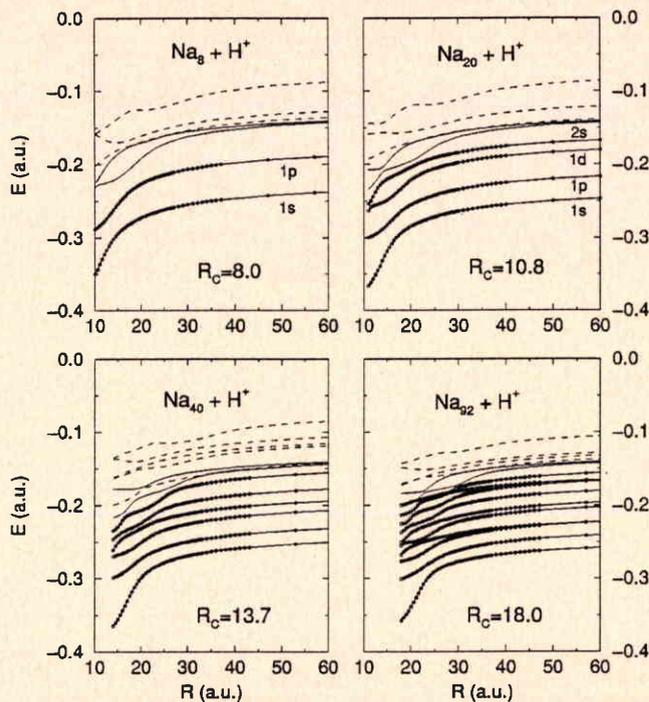


FIG. 2. Potential energy curves for the σ adiabatic states of the $(\text{Na}_n\text{-H})^+$ systems. Full lines: H-correlated states (capture channels); full lines with circles: occupied cluster states; dashed lines: empty cluster states. For the sake of clarity we have not included the labels of the occupied cluster orbitals in Na_{40} and Na_{92} . These labels are given in the text. Notice that, in the case of $\text{Na}_{40} + \text{H}^+$, the lowest unoccupied cluster channel exhibits a sharp avoided crossing with the dominant capture channel at $R \approx 35$ a.u. Thus, from the point of view of the collision dynamics, the dashed and continuum lines should be better exchanged beyond that value of R . However, for the sake of consistency we have preferred to use an adiabatic notation in all cases.

and 30 a.u., respectively. As radial couplings between π states are only important at smaller R , they do not play an important role in the collision dynamics. Thus, we have limited the expansion of ψ_i to molecular states of σ symmetry. In all cases we have included the two states dissociating into $\text{H}(n=2)$ (the Stark hybrids $\xi_{1,\text{H}}$ and $\xi_{2,\text{H}}$) and all the states dissociating into occupied cluster orbitals. In addition, we have included several states dissociating into unoccupied cluster orbitals, namely $1d$, $2s$, $2p$, $1f$, $3s$, and $2d$ for Na_8 , $1f$ and $2p$ for Na_{20} , $1g$, $2d$, $3s$, $1h$, $3p$, $1i$, $4s$, and $3d$ for Na_{40} , and $2f$, $3p$, $1i$, $2g$, $3f$, $4s$, and $2h$ for Na_{92} . This amounts to 10, 8, 16, and 19 states, respectively. These minimal sets of molecular states have allowed us to describe the capture reactions as well as cluster excitations.

We have evaluated the inclusive probabilities $P_{\xi_{1,\text{H}}}$ and $P_{\xi_{2,\text{H}}}$. As capture of more than one electron is very unlikely (it leads at most to the formation of H^- , which is a weakly bound anion), $P_{\xi_{1,\text{H}}}$ and $P_{\xi_{2,\text{H}}}$ can be interpreted as probabilities of finding *one* electron in the projectile. However, the solution of the one-electron time-dependent equations does not guarantee that the q -electron inclusive capture probabilities are negligible (as they should be physically). In that case, one would overestimate the neutralization probability

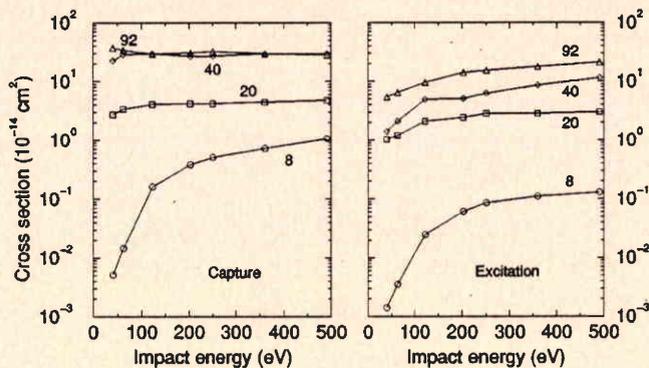


FIG. 3. Electron capture and excitation cross sections for $\text{H}^+ + \text{Na}_n$ collisions. Numbers indicate values of n .

by overcounting the artificial many-electron capture probabilities. To check this particular point we have evaluated the two-electron capture probability $P_{\xi_{1,\text{H}}\xi_{2,\text{H}}}$ for the $\text{Na}_{40} + \text{H}^+$ collision. For all impact energies investigated here, the corresponding cross sections are less than 1% of the total neutralization cross sections reported below. This supports the interpretation that $P_{\xi_{1,\text{H}}}$ and $P_{\xi_{2,\text{H}}}$ mainly represent one-electron capture probabilities.

The probabilities $P_{\xi_{1,\text{H}}}$ and $P_{\xi_{2,\text{H}}}$ do not correspond to pure single capture reactions, but to a sum of reactions whose common feature is to yield neutral H atoms. They include, in particular, single capture + excitation processes. The importance of this many-particle process has been discussed in detail in Ref. [11] for the case of the $\text{Na}_{20} + \text{H}^+$ collision. Similar conclusions have been obtained in this work for the other three systems, namely that capture excitation has an increasing non-negligible contribution to the capture cross section when the collision velocity increases.

The total capture (i.e., neutralization) probability is defined as $\hat{P}_{n=2,\text{H}} = 2(P_{\xi_{1,\text{H}}} + P_{\xi_{2,\text{H}}})$. Addition of $P_{\xi_{1,\text{H}}}$ and $P_{\xi_{2,\text{H}}}$ does not lead to overcounting because the only configurations included in both inclusive probabilities are those with two or more electrons on the projectile, which, as discussed above, barely contribute to the total probability. The factor of 2 appears because the captured electron can have either α or β spin components. In all cases we have found that the largest contribution to the total capture probabilities comes from the region of large impact parameters ($b \sim 20$ – 30 a.u. for Na_{20}). Similarly, we define the total excitation probabilities $\hat{P}_{\text{ex}} = \sum_i [2P_i - (P_i)^2]$, where i stands for cluster orbitals that are empty at the beginning of the collision. The $(P_i)^2$ term corrects for overcounting of double excitations to the same orbital i . Similar terms should be included in order to correct for overcounting of double excitations to different orbitals, however they have been neglected because these terms are expected to be small.

The neutralization and excitation cross sections are shown in Fig. 3 as functions of impact energy. In all cases, the total excitation cross sections are smaller than the neutralization cross sections. We can observe that the latter increase with impact energy for the smaller systems, Na_8 and Na_{20} , and are practically flat for the larger ones, Na_{40} and Na_{92} . In contrast, excitation cross sections are increasing functions of impact energy in all cases. It can be also observed that both

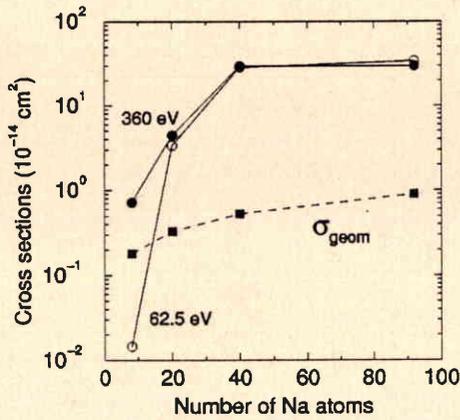


FIG. 4. Capture cross sections as functions of the number of cluster sodium atoms for two different values of the impact energy. The dashed line is the geometrical cross section obtained with the formula πR_C^2 .

capture and excitation cross sections increase with cluster size; in contrast, the rate of this increase decreases with size. This is more clearly shown in Fig. 4, where we have plotted the calculated capture cross section as functions of cluster size for impact energies of 62.5 and 360 eV. In the latter figure we have included for comparison the value of the corresponding geometrical cross sections, $\sigma_{\text{geom}} = \pi R_C^2$, using the values of R_C given in Fig. 2. We conclude from this comparison that the value of the neutralization cross section is not only much larger than that of the geometrical cross section, but also that the rate of increase is not due to purely geometrical effects. The observed behavior is related to the position of the avoided crossings between capture channels and the states dissociating into occupied orbitals of the cluster.

Finally, we have compared in Fig. 5 our results for the neutralization cross sections with those of Børve and Hansen [10]. Although we have explored a different region of impact energies, several conclusions can be extracted from this comparison. The first one is that our results for Na_8 and Na_{20} match reasonably well those of Ref. [10]. Hence, the maximum of the neutralization cross sections seems to be around 1 KeV, which corresponds to an impact velocity of 0.2 a.u., well below the Fermi velocity, v_F , of the cluster electrons. This result confirms that inner cluster electrons, with $v < v_F$, play a significant role in the collision dynamics (this point has been already shown in [11] for the case of Na_{20}). It is also a consequence of the important role of excitation and many-electron processes. For Na_{40} and Na_{92} , our results and those of Ref. [10] differ by an order of magnitude. There are several possible explanations for this discrepancy. First, many-electron processes not included in [10] become increasingly important when the cluster size increases, thus leading to larger cross sections. Second, in contrast with Ref. [10] where only $l=0$ orbitals were included, the dominant capture channels do not involve $l=0$ orbitals for the larger clusters. Furthermore, the relative number of $l=0$ electrons reduces dramatically for the latter clusters (see Fig. 1 and the discussion above). Third, the steplike behavior of the cluster potential used in [10] becomes a much poorer representation of the real potential because it is not able to reproduce the increasing electron spill out (see Fig. 1). Again, the latter

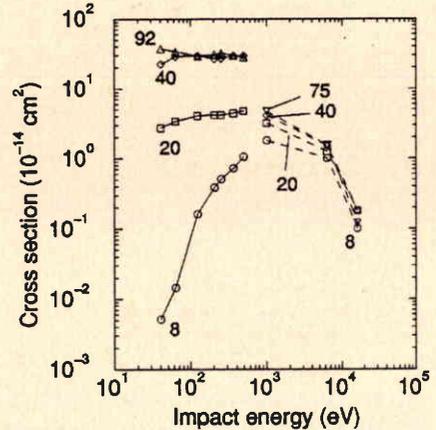


FIG. 5. Capture cross sections as functions of impact energy for $\text{H}^+ + \text{Na}_n$ collisions. Numbers indicate values of n . Full lines: present results. Dashed lines: results from Børve and Hansen [10]. The latter cross sections have been obtained from interpolation of the calculated values in Ref. [10]. The Na_{92} results have not been interpolated because the largest value of n reported in [10] is $n = 75$.

effect goes in the direction of increasing the values of the calculated cross sections. In any case, additional theoretical calculations and experiments would be desirable in order to better understand the origin of the discrepancy.

IV. CONCLUSION

In this paper we have investigated the cluster-size dependence of electron capture and excitation cross sections for collisions of protons with closed-shell sodium clusters in the impact energy range 40–500 eV. The theoretical method [11] treats the collision semiclassically and makes use of the independent electron model. The clusters are described in the jellium approximation using a Kohn-Sham formalism with a local-density approximation which includes exchange, correlation, and a self-interaction correction. The theory allows us to account for many-electron processes such as multiple excitations, simultaneous capture, and excitation, etc., which cannot be neglected in these kinds of collisions. We have found that both electron capture and excitation cross sections increase monotonically with cluster size, but the rate of this increase is much more pronounced than expected from purely geometrical considerations. Also, capture cross sections are much larger than the geometrical cross sections. Although these conclusions are in qualitative agreement with those previously reported by Børve and Hansen [10], we have found significant discrepancies for the larger systems investigated here. We hope the present results will stimulate experimental work in order to clarify the situation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge Dr. I. Sánchez for his invaluable computational assistance. This work has been partially supported by the DGICYT project No. PB96-0056. We would like to thank the CNUSC (Center National Universitaire Sud de Calcul) and the CCCFC (Centro de Computación Científica de la Facultad de Ciencias de la UAM) for their generous allocation of computer time.

- [1] F. Chandezon, C. Guet, B. A. Huber, D. Jalabert, M. Maurel, E. Monnard, C. Ristori, and J. C. Rocco, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3784 (1995).
- [2] C. Guet, X. Biquard, P. Blaise, S. A. Blundell, M. Gross, B. A. Huber, D. Jalabert, M. Maurel, L. Plagne, and J. C. Rocco, *Z. Phys. D* **40**, 317 (1997).
- [3] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [4] P. G. Reinhard, E. Suraud, and C. A. Ullrich, *Eur. Phys. J. D* **1**, 303 (1998).
- [5] A. Doms, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5520 (1998).
- [6] K. Yabana, T. Tazawa, Y. Abe, and P. Božek, *Phys. Rev. A* **57**, R3165 (1998).
- [7] M. Guissani and V. Sidis, *J. Chem. Phys.* **102**, 1288 (1995); *Z. Phys. D* **40**, 221 (1997).
- [8] U. Saalmann and R. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3213 (1998).
- [9] O. Knospe, J. Jellinek, U. Saalmann, and R. Schmidt, *Eur. Phys. J. D* **5**, 1 (1999).
- [10] K. J. Børve and J. P. Hansen, *Z. Phys. D* **25**, 247 (1993).
- [11] M. F. Politis, P. A. Hervieux, J. Hanssen, M. E. Madjet, and F. Martín, *Phys. Rev. A* **58**, 367 (1998).
- [12] F. Martín, P. A. Hervieux, J. Hanssen, M. E. Madjet, and M. F. Politis, *Phys. Rev. B* **58**, 6752 (1998).
- [13] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pfaum, and J. Weiner, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 314 (1988).
- [14] M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993).
- [15] M. Gross and C. Guet, *Z. Phys. D* **33**, 289 (1995).
- [16] H.J. Lüdde and R.M. Dreizler, *J. Phys. B* **18**, 107 (1985).

Chapitre 5

ETUDE DE LA COLLISION ($\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$)

Pour tester notre modèle théorique, la comparaison avec des résultats expérimentaux nous a poussé à l'appliquer sur le système collisionnel ($\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$). Une étude récente de *Bréchignac et al* [36, 66] montre les sections efficaces de transfert de charge en fonction de la vitesse d'impact. Ils ont utilisé des agrégats chargés de sodium et de lithium comme projectile sur des cibles de Cs, et ceci pour une échelle de vitesse d'impact comprise entre 0.02 u.a. et 0.045 u.a. (soit des énergies de 1 à 10 Kev). La vitesse moyenne de l'électron de valence de Cs est de l'ordre de 0.53 u.a.. Ceci nous permet d'appliquer notre modèle moléculaire. Nous avons choisi d'étudier la collision $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$. En effet, celui-ci est à couche fermée, et donc bien décrit par le modèle du *Jellium* sphérique.

Nous allons comparer nos résultats théoriques à la fois avec un modèle théorique de type *Landau-Zener*, et les résultats expérimentaux du groupe d'Aimé Cotton [36, 66].

V-1) PRINCIPE DE L'EXPERIENCE

Dans l'expérience de *Bréchignac et al* [2, 36, 66], les agrégats de sodium sont sélectionnés en masse. Ces derniers se propagent dans une cellule où ils rentrent en collision avec une vapeur d'atomes de Cesium. La densité de Cs dans la cellule est de l'ordre de 5.10^{12} atomes/cm³, la température est fixée. Les produits de la collision, agrégats ionisés (parents et fragments) et neutres suivent la même trajectoire et passent au travers d'un deuxième

Bréchignac et al [2, 36, 66] ont montré que la contribution des deux processus (U.D.) et (C.I.D.) est négligeable pour la production d'agrégats neutres comparée à celle induite par le processus d'échange de charge.

V-2) MODELE LANDAU-ZENER

Le modèle de *Landau-Zener* [2, 36, 65-67] permet de calculer des sections efficaces d'échange de charge à partir de deux états moléculaires, une voie d'entrée et une voie de sortie. Supposons qu'il existe un point R_x où la transition a lieu, correspondant au croisement des deux courbes diabatiques (figure V-1).

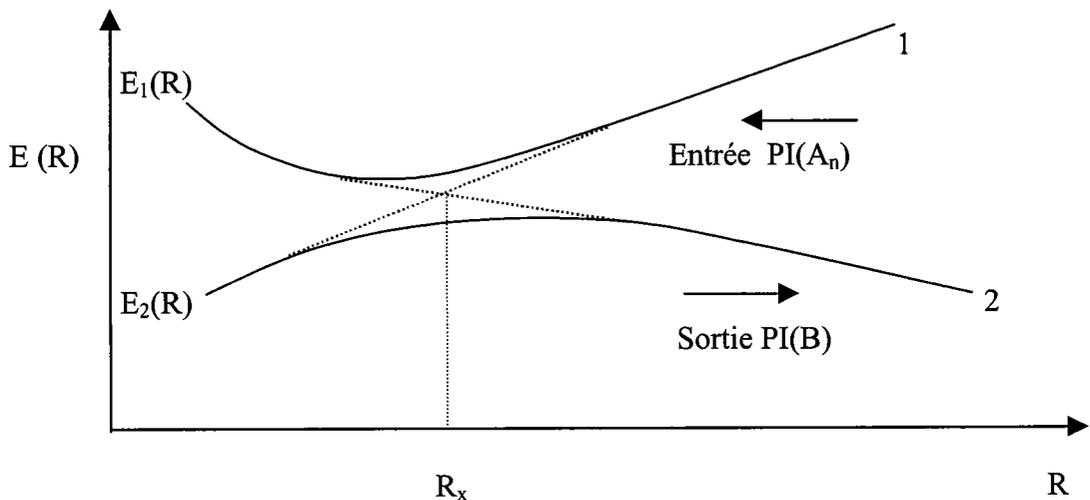


Figure V-1 : Les voies d'entrée et sortie dans une collision agrégat (A_n) - atome (B).
 Courbes pleines : représentation adiabatique.
 Courbes en pointillées : représentation diabatique.

Soit la collision : $A_n^+ + B \longrightarrow A_n + B^+$. Considérons l'énergie de la quasi-molécule A_n+B comme l'origine des énergies. L'énergie électronique du système initial $A_n^+ + B$ (voie d'entrée) correspond au potentiel d'ionisation de l'agrégat A_n noté $PI(A_n)$. L'énergie électronique de l'état final $A_n + B^+$ (voie de sortie) correspond à l'énergie d'ionisation de la cible B noté $PI(B)$.

Dans la voie d'entrée, le potentiel d'interaction entre l'agrégat chargée A_n^+ et l'atome neutre B est donnée par le potentiel de polarisation [2, 55, 66] :

$$V_e(R) = C^t \frac{\alpha_B}{R^4} \quad (V-1)$$

A la voie de sortie, l'interaction entre l'agrégat neutre A_n et l'atome chargé B^+ est :

$$V_s(R) = C^t \frac{\alpha_{A_n}}{R^4} \quad (V-2)$$

Où :

$C^t = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2}$ et α_B , α_{A_n} sont respectivement la polarisabilité de l'atome B et la polarisabilité de l'agrégat neutre A_n .

Soit P_{12} , P_{21} respectivement les probabilités de transitions électroniques de la voie (1) vers la voie (2) et de la voie (2) vers la voie (1). Dans l'approximation semi-classique, La probabilité totale est une fonction du paramètre d'impact b , elle s'écrit comme :

$$P(b) = 2P_{12}P_{21} \quad (V-3)$$

Nous avons :

$$P_{12} + P_{21} = 1 \quad (V-4)$$

Donc :

$$P(b) = 2P_{12}(b)(1 - P_{12}(b)) \quad (V-5)$$

Le modèle de *Landau-Zener* permet de calculer la probabilité de transition de l'électron de l'état initial vers l'état final s'il existe une distance internucléaire R_s pour laquelle la voie d'entrée et la voie de sortie ont la même énergie (fig V-1). On a :

$$PI(A_n) + V_e(R_x) = PI(B) + V_s(R_x) \quad (V-6)$$

La probabilité de transition au point de croisement des deux courbes est donnée par *NIKITIN* [46]:

$$P_{12}(b) = \exp(-\Gamma) \quad (V-7)$$

Avec :

$$\Gamma = \frac{2\pi H_{12}^2}{v_{rad} |F_2 - F_1|}$$

$v_{rad} = v \left(1 - \frac{b^2}{R_x^2} \right)^{1/2}$ est la vitesse radiale, b est la paramètre d'impact.

Où :

$F_2 - F_1$ est la différence de pentes des courbes de potentiel au point de croisement :

$$F_2 - F_1 = -\frac{d}{dR} |E_1(R) - E_2(R)|_{R=R_x}$$

On l'a directement évalué à partir du diagramme d'énergie. Ce terme [2, 30] peut s'écrire sous la forme :

$$F_2 - F_1 = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_B - \alpha_{A_n}}{R^5} \quad (V-8)$$

A partir de (V-6), le point de croisement est :

$$R_x^4 = \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_B - \alpha_{A_n}}{PI(A_n) - PI(B)} \quad (V-9)$$

H_{12} est l'énergie d'interaction entre les deux particules au point de croisement, elle est donnée par Olson, Smith et Bauer [68], en définissant les grandeurs réduites :

$$\begin{cases} R_x^* = \frac{\sqrt{PI(A_n)} + \sqrt{PI(B)}}{\sqrt{2}} R_x \\ H_{12}^* = \frac{H_{12}}{\sqrt{PI(A_n)}\sqrt{PI(B)}} \end{cases} \quad (V-10)$$

L'élément de matrice réduit est relié au rayon de croisement réduit par la formule semi-empirique :

$$H_{12}^* = R_x^* \exp(-0.86R_x^*) \quad (V-11)$$

Les expressions (V-10) et (V-11) permettent de calculer numériquement Γ , la probabilité $P_{12}(b)$, la probabilité totale $P(b)$ et finalement la section efficace de collision en intégrant la probabilité de transition pour toutes les valeurs possibles du paramètre d'impact b :

$$\sigma = 2\pi \int_{R_C}^{\infty} b P(b) db \quad (V-12)$$

Où R_C est le rayon de l'agrégat A_n .

V-3) COURBES D'ENERGIE POTENTIELLE ADIABATIQUES

L'agrégat Na_9^+ contient 8 électrons quasi libres qui occupent les états de cœur $1s$ et $1p$. Dans nos calculs, nous avons utilisé une base de 21 orbitales moléculaires (fig V-2). L'état de valence $6s$ de Cs contient un seul électron. Comme dans les deux séries de calculs précédentes, nous n'avons pas inclus les orbitales de type π .

La figure V-2 montre une zone de rapprochement entre l'état de valence du Cs ($6s$) et la voie de capture $2s$ (de Na_9^+) vers $R=18$ u.a.. Comme le montre la figure V-3, le couplage radial entre ces deux orbitales est très efficace. Ce qui montre que la transition de l'électron entre $6s$ et $2s$ va être dominante. Pour faire un calcul *Landau-Zener*, nous allons prendre l'orbitale $6s$ comme voie d'entrée et $2s$ comme voie de sortie.

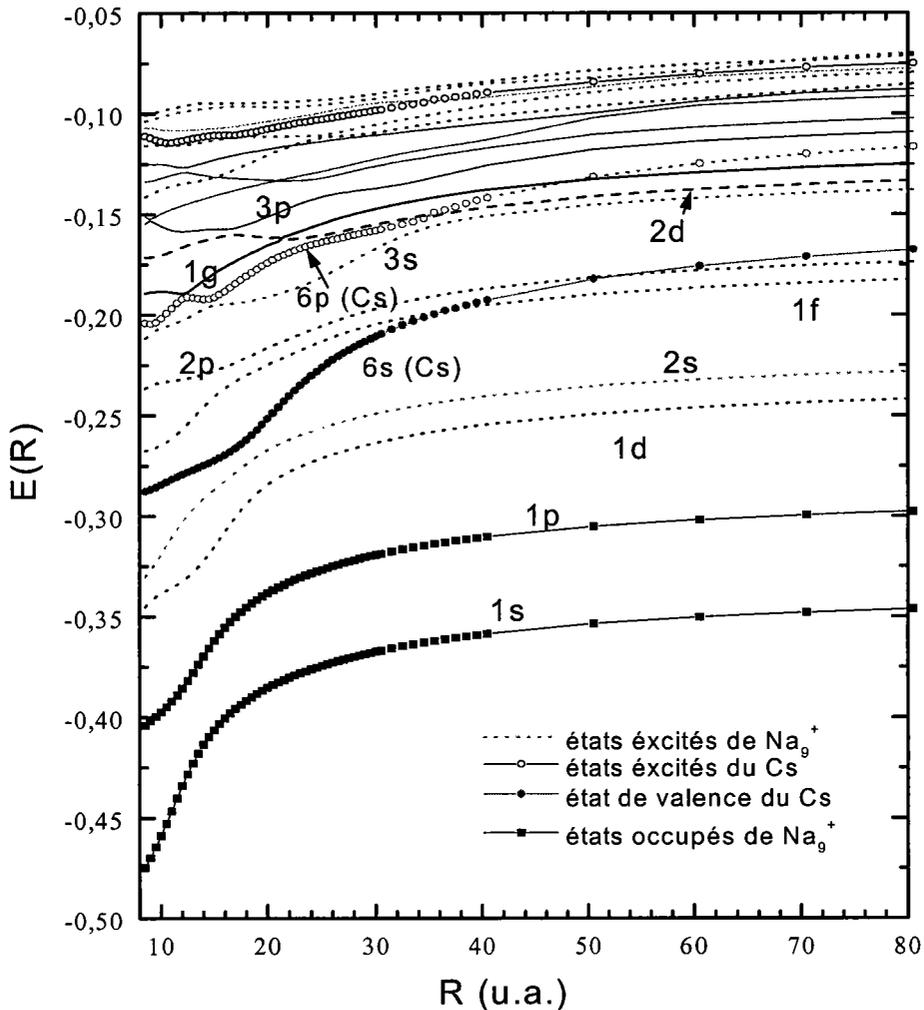


Figure V-2 : Courbes de potentiel moléculaires adiabatiques de type σ Du système $(\text{Na}_9^+ + \text{Cs})$.

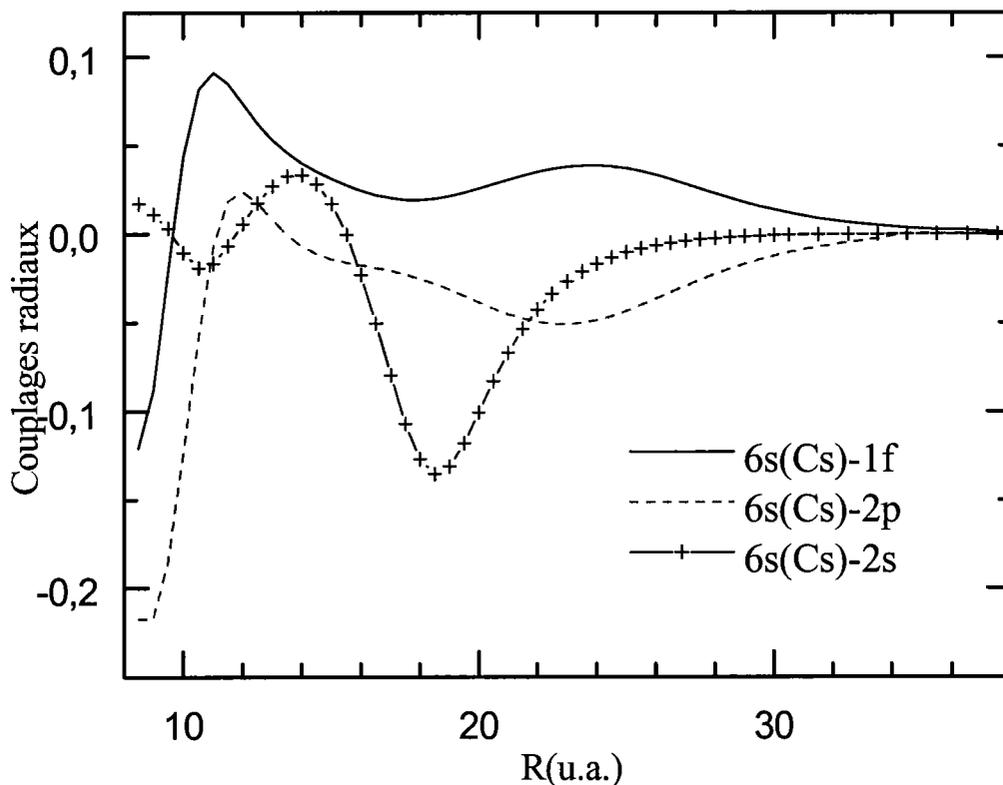


Figure V-3 : Couplages radiaux entre la voie d'entrée 6s et quelques voies de capture.

Les couplage radiaux entre 6s et les deux voies de capture 1f et 2p sont importants (fig V-3) entre 22 u.a. et 26 u.a.. Ces couplages peuvent être efficaces et donc jouer un rôle très important quand la vitesse de collision augmente.

Dans le tableau suivant, nous donnons les états qui on été diabatisés.

Etats moléculaires diabatisés	Distance de diabatisation R
6s (Cs) – 2p	50 u.a.
6s (Cs) – 1f	36 u.a.
6p (Cs) – 1g	50.5 u.a.
6p (Cs) – 2d	33.5 u.a.
2d – 1g	22 u.a.
4s – 2f	21.5 u.a.
3d – 1h	26 u.a.
7s (Cs) – 4p	35 u.a.

Tableau V-1 : états moléculaires diabatisés.

V-4) SECTIONS EFFICACES D'ECHANGE DE CHARGE

La figure V-4 montre les sections efficaces théoriques (notre calcul et celle de *Knospe et al* [37] à $T=0$ K), ainsi que les sections efficaces expérimentales données par *Bréchnignac et al* [36, 66]. Nous rappelons que le domaine de vitesse de collision dans l'expérience est [0.020 u.a. – 0.045 u.a.]. Nous donnons également sur la même figure les sections efficaces *Landau–Zener*. Nous avons pris, pour effectuer ce dernier calcul, l'orbitale 6s du Cs comme voie d'entrée et l'orbitale 2s de Na_9^+ comme voie de sortie. Parce que le couplage radial entre ces deux orbitales est le plus important (fig V-3).

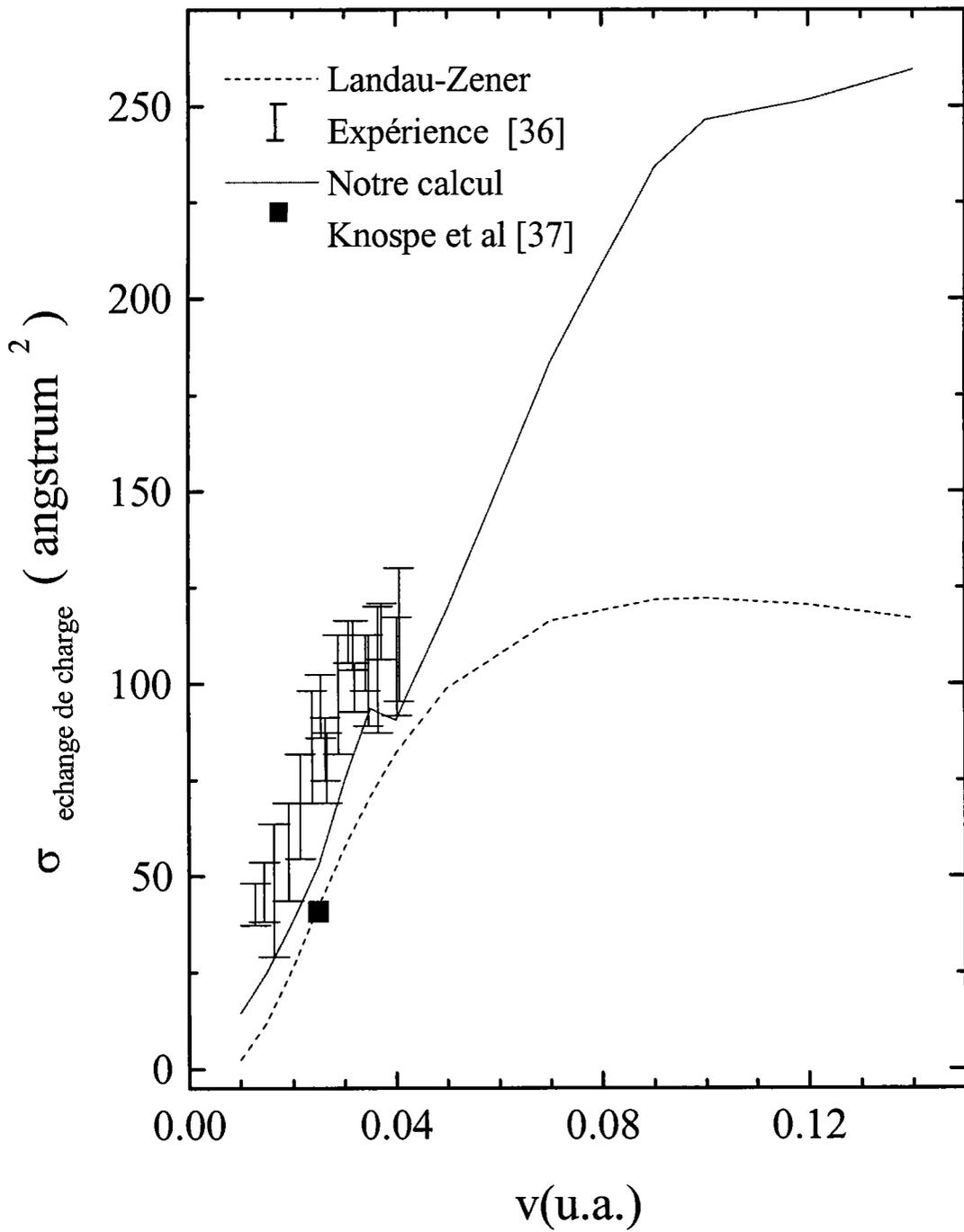
Nos sections efficaces sont calculées à partir de la relation :

$$\sigma_{\text{Cs}^+} = 2\pi \int_{R_C}^{\infty} b P_{\text{Cs}^+} db$$

Où $P_{\text{Cs}^+} \equiv P^{6s,6p,7s}$ est la probabilité inclusive de détecter un ion Cs^+ après la collision. Elle correspond à la probabilité inclusive pour que l'électron quitte son état initial 6s du Cs et occupe n'importe quel autre état moléculaire à l'exception des deux états excités du Cs ; 6p et 7s. L'électron donc est capturé par l'agrégat Na_9^+ dans un de ces états excités. Ceci produit un agrégat neutre Na_9 .

La figure V-4 montre quatre régions dans nos sections efficaces. Une croissance rapide entre les deux vitesses $v=0.01$ u.a. et $v=0.03$ u.a., un plateau entre $v=0.03$ et $v=0.04$ u.a. et finalement une rapide croissance et puis un deuxième plateau à haute vitesse.

Dans la première région, nous reproduisons bien l'allure des sections efficaces expérimentales de *Bréchnignac et al* [36, 66]. La variation des section efficaces *Landau–Zener* a la même forme que nos sections et celles données par l'expérience. Toutefois les sections efficaces LZ sont plus faibles. En effet, même si la contribution des autres voies de capture est faible à basse vitesse par rapport à la contribution de la voie 2s, elle n'est pas négligeable. Les sections efficaces « théoriques » de transfert de charge calculées par *Knospe et al* [37] à $T=0$ K en utilisant un traitement de *dynamique moléculaire quantique* sont légèrement plus faibles.



FigureV-4. Les sections efficaces de transfert de charge théoriques et expérimentales Pour la collision ($\text{Na}_9^{++} + \text{Cs}$)

Dans la deuxième région, nous reproduisons bien le plateau trouvé par l'expérience. Quand on augmente la vitesse d'impact, le modèle *Landau-Zener* prévoit un maximum suivi d'une légère baisse des sections efficaces. En revanche, notre modèle théorique prévoit une rapide croissance, et on trouve le maximum entre $v=0.01$ u.a. et $v=0.12$ u.a.. Malheureusement, il n'y a pas de résultats expérimentaux dans cette zone de vitesse.

Pour comprendre le comportement de la section efficace d'échange de charge, nous avons calculé les sections partielles σ_{3p}^{6s} , σ_{2p}^{6s} , σ_{1f}^{6s} et σ_{2s}^{6s} en fonction de la vitesse d'impact. Elles correspondent respectivement aux transitions électroniques à partir de l'état de valence du Cs (6s) vers un des états excités de l'agrégat 3p, 2p, 1f et 2s.

Nous avons choisi de présenter ces sections partielles, car la capture dans les états 2p, 1f et 2s est la plus importante. Les sections partielles σ_{3p}^{6s} montrent l'importance de la contribution des voies de capture les plus hauts dans le processus d'échange de charge.

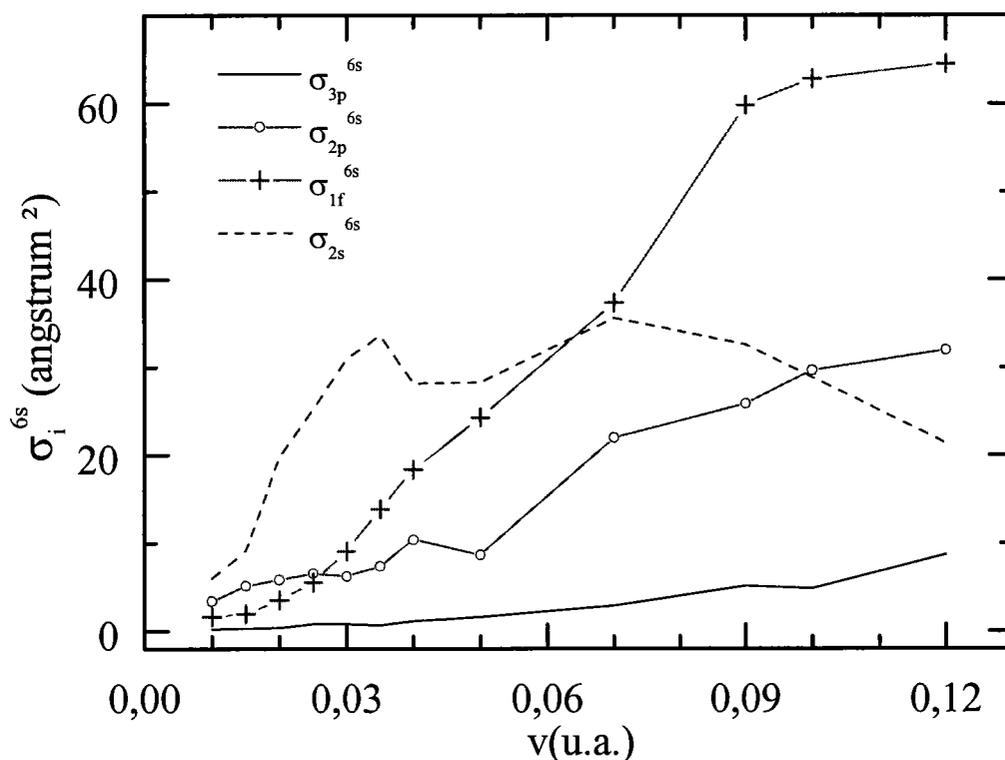


Figure.V-5. Sections efficaces partielles d'échange de charge.

La figure V-5 montre qu'à basse vitesse, la section σ_{2s}^{6s} est dominante. Elle croit rapidement entre les deux vitesses $v=0.01$ u.a. et $v=0.03$ u.a., parce que le couplage radial entre les deux orbitales 6s et 2s est très efficace par rapport aux autres couplages (fig V-3). On atteint la saturation à partir de $v=0.03$ u.a.. La section σ_{1f}^{6s} augmente rapidement, tandis que l'augmentation des deux autres est douce σ_{3p}^{6s} , et σ_{2p}^{6s} .

Donc, à très basse vitesse d'impact ($v < 0.03$ u.a.), on capture principalement dans l'orbitale 2s. quand on augmente la vitesse (0.02 u.a. $< v < 0.03$ u.a.), l'importance du couplage 6s-1f augmente, par conséquent la section partielle σ_{1f}^{6s} croit rapidement. La contribution des autres voies de capture est faible.

Pour des vitesses intermédiaires (0.03 u.a. $< v < 0.04$ u.a.), le peuplement de la voie 2s est saturé. L'importance de la capture dans la voie 1f augmente rapidement, parce que 1f est plus proche de 6s. A haute vitesse ($v > 0.04$ u.a.), la section efficace σ_{2s}^{6s} atteint son maximum et commence à chuter. Par contre la contribution des voies de capture les plus hauts (3p, 2p, ..) augmente avec la vitesse. Parce que les couplages radiaux correspondant deviennent plus efficaces. Donc :

- Pour $0.01 < v < 0.03$ u.a., la section efficace d'échange de charge prend le comportement de la section partielle σ_{2s}^{6s} , parce qu'elle est dominante.
- Pour 0.03 u.a. $< v < 0.04$ u.a., la capture dans la voie 2s est saturée. On commence à peupler efficacement les voies qui se trouvent au-dessus de la voie d'entrée 6s (notamment 1f). Ce qui conduit à la formation de la région du plateau (fig V-4).
- Pour $v > 0.04$ u.a., la section σ_{2s}^{6s} atteint son maximum et commence à diminuer. Ce comportement est en accord et explique la section *Landau-Zener* (fig V-4). Cette dernière prévoit un maximum et une baisse parce que la contribution des autres voies de capture devient de plus en plus efficace avec l'augmentation de la vitesse d'impact. Ceci montre que la description de processus d'échange de charge en utilisant seulement deux états (une voie de sortie et une voie d'entrée) n'est pas suffisante.

A très haute vitesse ($v > 0.01$ u.a.) la capture dans la voie $1f$ atteint son maximum. Les couplages radiaux entre l'état $6s$ et les voies de capture les plus externes commencent à être plus importants, ce qui explique l'augmentation rapide des sections partielles correspondantes. Mais comme la section σ_{1f}^{6s} reste très importante par rapport aux autres dans cette région de vitesse, la section totale (fig V-4) est dominée par son comportement.

Notre section efficace (fig V-4) est légèrement plus faible que la section expérimentale [36], ceci est dû principalement à :

- *L'effet de trajectoire* : La masse de l'atome de Cs est assez grande. Ce dernier exerce une force qui peut dévier l'agrégat projectile à très basse vitesse [0.01 u.a. – 0.04 u.a.]. La trajectoire de l'agrégat n'est plus rectiligne, ceci augmente le temps de collision et donc les sections efficaces.
- *Notre approximation* : Dans laquelle nous avons négligé la contribution des couplages rotationnels.
- *La contribution de l'intérieur de l'agrégat* : est négligé, parce que le transfert de charge a lieu loin de la surface de l'agrégat (II-2-d).

V-5) SECTIONS EFFICACES D'EXCITATION

La figure suivante (V-6) présente les sections efficaces d'excitation de l'atome de Cs (fig a) et de l'agrégat Na_9^+ (fig b). Pour l'excitation de Cs, nous avons calculé les sections efficaces σ_{6p}^{6s} qui correspondent au transfert de l'électron de valence $6s$ vers l'orbitale excitée $6p$ du Cs. Les deux sections efficaces $\sigma_{6s(\text{Cs})}^{1s}$ et $\sigma_{6s(\text{Cs})}^{1p}$ correspondent respectivement à l'excitation de l'agrégat à partir des états de cœur $1s$ et $1p$. L'électron de valence $6s$ du Cs ne doit pas quitter son état initial durant la collision.

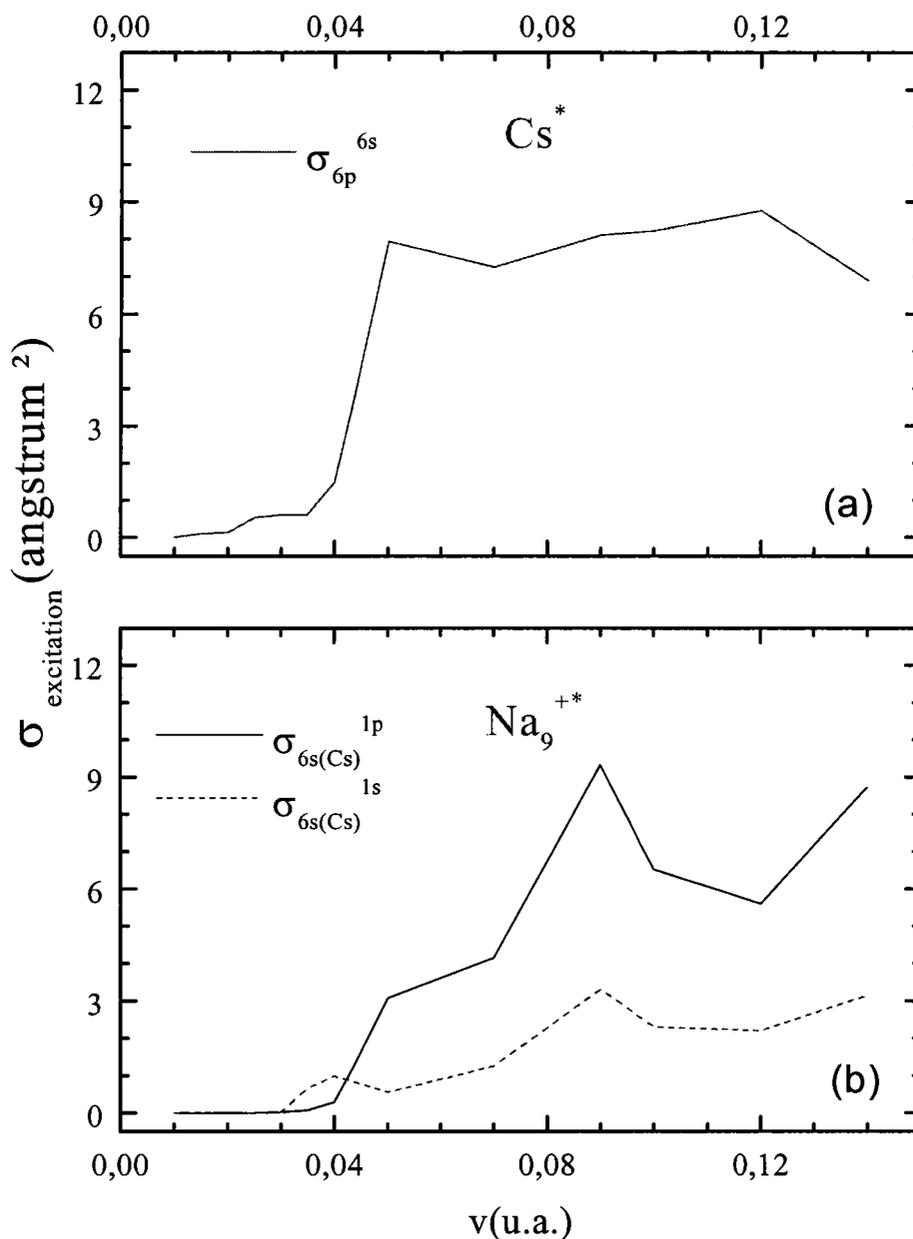


Figure V-6 : Sections efficaces d'excitation du Cs et de l'agrégat Na_9^+

La figure V-4 (a et b) montre que l'importance du processus d'excitation augmente avec la vitesse d'impact. Pour l'agrégat, on excite principalement à partir de l'état de cœur $1p$, parce qu'il est plus proche des orbitales excitées que l'état $1s$. Les couplages radiaux correspondants sont, par conséquent, plus efficaces.

Si on compare le processus de capture et celui de l'excitation pour cette collision, les deux figures V-4 et V-6 montrent que le transfert de charge est beaucoup plus important (≈ 250 fois) que l'excitation (du Cs et de l'agrégat). Ceci est dû au fait que :

- Entre l'orbitale excitée $6p$ et l'état de valence $6s$ de Cs, il y a beaucoup de voies de capture. Par conséquent, les couplages radiaux entre $6s$ et les voies de capture (notamment $2s$) sont plus efficaces que les couplages entre les états $6s$ et $6p$. Ce qui rend le transfert de charge beaucoup plus important.
- L'agrégat Na_9^+ est à couche fermée. De plus, La force d'attraction entre les 8 électrons quasi libres et le fond ionique constitué de 9 ions Na^+ est forte. Pour arracher un de ces électrons, il faut que l'énergie de collision soit grande. Nous travaillons à basse vitesse d'impact. Par conséquent, les sections efficaces d'excitation sont très faibles.

V-6) IMPORTANCE DES PROCESSUS MULTI – ELECTRONIQUES

Comme dans le cas des collisions ion–agrégats, nous allons étudier l'importance des processus multi–électroniques dans la collision $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$. Le processus multi–électroniques le plus important est la capture–excitation.

Nous allons comparer (figure V-7) les deux probabilités inclusives P_{2s}^{6s} et $P_{2s}^{6s,k,\bar{k}}$ (multipliées par le paramètre d'impact b), où k et \bar{k} représentent respectivement les deux orbitales excitées de Cs ($6p$ et $7s$) avec spin up et spin down. Nous avons choisi de présenter les probabilités inclusives de capture dans la voie $2s$, parce qu'elle est plus importante que les autres. P_{2s}^{6s} est la probabilité inclusive de trouver après la collision un électron dans la voie $2s$ de Na_9^+ . Cet électron peut venir de l'état de valence $6s$ du Cs, comme il peut venir d'un état de cœur de l'agrégat ($1s$ ou $1p$), et quand nous interdisons l'orbitale $6s$, l'électron de valence peut occuper après la collision une voie de capture du Na_9^+ , comme il peut occuper un état excité du Cs ($6p$ ou $7s$). Donc cette probabilité inclut tous les processus qui conduisent à l'occupation la voie $2s$, en particulier l'excitation du Cs, l'excitation de l'agrégat (la double excitation). Par contre toutes ces voies de double excitation sont exclues dans la deuxième probabilité $P_{2s}^{6s,k,\bar{k}}$, car les deux états d'excitations de Cs $6p$ et $7s$ doivent rester vides. Elle représente la probabilité de la *pure* capture dans l'état $2s$. La différence entre les deux probabilités est due au mécanisme de double excitation.

La figure (V-7) montre que, dans le cas de la collision $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$, ce mécanisme est très faible «*même négligeable*» à basse vitesse, il représente 12 % pour $v = 0.03$ u.a.. Son importance augmente avec la vitesse d'impact. Elle atteint 17 % pour $v = 0.12$ u.a.. Les processus mono-électroniques restent dominants.

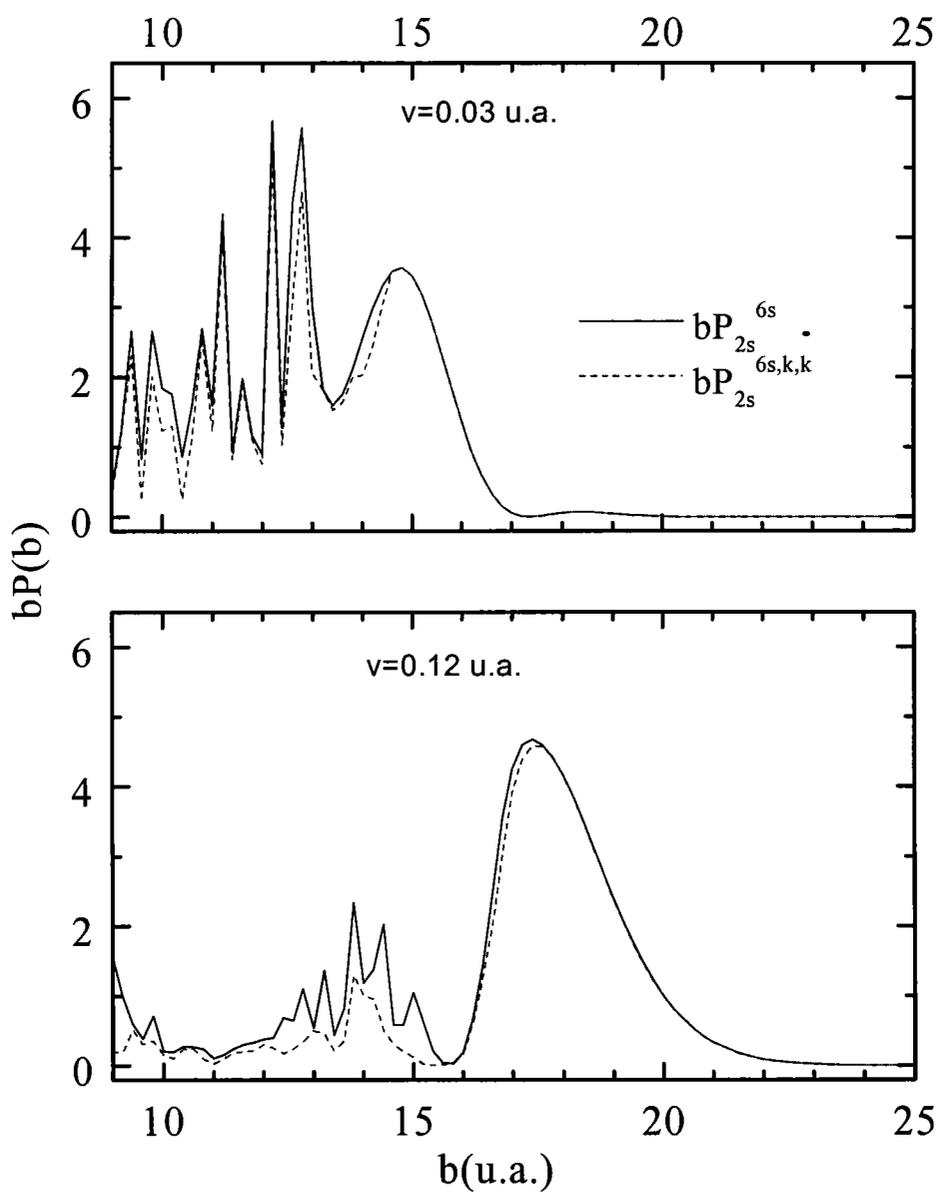


Figure V-7 : Illustration des processus multi – électroniques pour la collision $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$.

REMARQUE

Comme exemple, nous développons la probabilité $P_{2s}^{6s,k,\bar{k}}$ en terme de déterminants. Nous pouvons écrire à partir des deux relations (II-2-14) et (II-2-21) :

$$P_{2s}^{6s,k,\bar{k}} = P_{2s} - (P_{2s,6s} + P_{2s,k} + P_{2s,\bar{k}}) + (P_{2s,6s,k} + P_{2s,6s,\bar{k}} + P_{2s,k,\bar{k}}) - P_{2s,6s,k,\bar{k}}$$

Donc :

$$P_{2s}^{6s,k,\bar{k}} = \gamma_{2s,2s} - \left(\det \begin{vmatrix} \gamma_{2s,2s} & \gamma_{2s,6s} \\ \gamma_{6s,2s} & \gamma_{6s,6s} \end{vmatrix} + \det \begin{vmatrix} \gamma_{2s,2s} & \gamma_{2s,k} \\ \gamma_{k,2s} & \gamma_{k,k} \end{vmatrix} + \det \begin{vmatrix} \gamma_{2s,2s} & \gamma_{2s,\bar{k}} \\ \gamma_{\bar{k},2s} & \gamma_{\bar{k},\bar{k}} \end{vmatrix} \right) \\ + \det \begin{vmatrix} \gamma_{2s,2s} & \gamma_{2s,6s} & \gamma_{2s,k} \\ \gamma_{6s,2s} & \gamma_{6s,6s} & \gamma_{6s,k} \\ \gamma_{k,2s} & \gamma_{k,6s} & \gamma_{k,k} \end{vmatrix} + \det \begin{vmatrix} \gamma_{2s,2s} & \gamma_{2s,6s} & \gamma_{2s,\bar{k}} \\ \gamma_{6s,2s} & \gamma_{6s,6s} & \gamma_{6s,\bar{k}} \\ \gamma_{\bar{k},2s} & \gamma_{\bar{k},6s} & \gamma_{\bar{k},\bar{k}} \end{vmatrix} + \det \begin{vmatrix} \gamma_{2s,2s} & \gamma_{2s,k} & \gamma_{2s,\bar{k}} \\ \gamma_{k,2s} & \gamma_{k,k} & \gamma_{k,\bar{k}} \\ \gamma_{\bar{k},2s} & \gamma_{\bar{k},k} & \gamma_{\bar{k},\bar{k}} \end{vmatrix} \\ - \det \begin{vmatrix} \gamma_{2s,2s} & \gamma_{2s,6s} & \gamma_{2s,k} & \gamma_{2s,\bar{k}} \\ \gamma_{6s,2s} & \gamma_{6s,6s} & \gamma_{6s,k} & \gamma_{6s,\bar{k}} \\ \gamma_{k,2s} & \gamma_{k,6s} & \gamma_{k,k} & \gamma_{k,\bar{k}} \\ \gamma_{\bar{k},2s} & \gamma_{\bar{k},6s} & \gamma_{\bar{k},k} & \gamma_{\bar{k},\bar{k}} \end{vmatrix}$$

Où : $\gamma_{i,j} = \langle i | \rho | j \rangle$ et ρ est l'opérateur densité à un électron.

V-7) CONCLUSION

Nous avons appliqué notre modèle moléculaire pour étudier la collision ($\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$) :

- Nous avons reproduit avec un très grand accord, les résultats expérimentaux donnés par *Bréchignac et al* [36, 66], et théorique de *Knospe et al* [37]. Ceci représente une confirmation de la validité de notre modèle théorique, que nous avons appliqué (chapitres IV et V) sur les collisions ($\text{H} + \text{Na}_N^{\text{q}+}$)⁺.
- Dans une collision agrégat chargé– atome d'alcalin, le processus d'échange de charge est plus important que le processus d'excitation.
- Les processus multi–électroniques sont moins importants dans les collisions atome–agrégats que dans les collisions ion–agrégats. Leur importance (fig V-7) augmente avec la vitesse d'impact.

LETTER TO THE EDITOR

Charge transfer in collisions of Na_n^+ clusters with Cs atoms: a comparison with experiment

B Zarour†, J Hanssen†, P A Hervieux†, M F Politis‡ and F Martín§

† LPMC, Institut de Physique, Technopôle 2000, 57078 Metz, France

‡ GPS, Université de Paris VII, 2 place Jussieu, 75251 Paris, France

§ Departamento de Química C-9, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Received 26 July 2000, in final form 7 September 2000

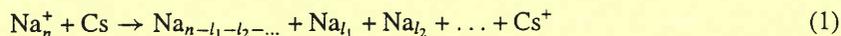
Abstract. We have evaluated charge transfer cross sections for $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$ collisions using a *molecular* close-coupling formalism in the framework of the independent electron model. Our results are in good agreement with recent experimental measurements below $v = 0.04$ au and confirm existing discrepancies with previous experimental data. At low velocity, the calculated cross section exhibits the typical behaviour found in ion–atom collisions: a rapid increase with v followed by a plateau. More interestingly, our theory predicts that the cross section increases again at high velocities, which calls for experimental confirmation.

Charge transfer reactions between ionic and neutral species are fundamental processes in many areas of physics and chemistry. The best known example is that of ion–atom collisions, in which the reacting partners are two atomic species (see [1, 2] for an overview). In this simple case, technology has improved so drastically that experimentalists can now control beams of atoms and atomic ions with much ease, over an ever increasing range of impact energies. In parallel, the theoretical description of these elementary processes has reached such a high level of accuracy that it is a fertile ground for predictions in those cases where charge transfer is difficult to investigate experimentally. Also, important progress has been made for molecular targets (especially diatomics [2]), mainly due to significant advances in the production of molecular beams. In comparison with atomic and molecular collisions, the case of ion–cluster (or atom–cluster ion) collisions is practically a newborn in the field. Indeed, charge transfer involving clusters (in particular metal clusters [3–11]) has been mainly investigated in the last decade, where sources of cluster ions with a well defined number of atoms have become available.

Metal clusters are intermediate structures between atoms and solids. From the electronic point of view, they respond collectively to external perturbations as metals do, but at the same time, they are well described in terms of shell models such as those used for atoms or molecules. In addition, they are floppy structures similar to those found in many polyatomic molecules, but with such a large number of vibrational modes that a solid-like behaviour can still be observed in many cases. Thus, ion–cluster (or atom–cluster ion) collisions necessarily involve a large number of electronic and nuclear degrees of freedom, which implies that very different processes may occur simultaneously. For instance, charge transfer may be strongly coupled with electron excitation (and ionization) even at low impact energies and may lead to fragmentation of the cluster through different competing pathways. This is at variance with ion–atom collisions and introduces important complications in the analysis of the experiments. It is also true for theoretical models which, among all possible degrees of freedom, have to

uncover those that are relevant for the physics of the problem. Although recent theoretical developments have opened up new ways to understand the basic mechanisms involved in cluster collisions and have permitted the explanation of general trends [12–18], the number of quantitative comparisons with experiment is still very scarce.

In one of the first experimental works with mass-selected cluster beams [3, 4], charge transfer was investigated for $\text{Na}_n^+ + \text{Cs}$ collisions at 2.7 keV impact energy. Charge transfer leads to a neutral Na_n cluster, but the latter may evaporate one or several atoms leading to smaller neutral species. Thus, in general, the balance of the charge transfer reaction can be written:



where $\sum_i l_i \leq n$. However, in most cases, the spectra present a very narrow distribution of a few masses, with the principal peaks falling on either Na_n or Na_{n-1} . For instance, for Na_9^+ projectiles, the dominant channels are [3]:



and from these, formation of Na_8 is the most favourable situation (this is not surprising because Na_8 is a stable closed-shell metal cluster). Charge transfer is not the only source of neutral cluster formation. Collision-induced dissociation competes with charge transfer in such collisions:



where k goes from 0 to $n - 1$. A major achievement in the experiment of [3] was to separate charge transfer from collision-induced dissociation. From the measured distribution of neutral clusters, *integral* charge transfer cross sections corresponding to all reactions in (1) were determined at a fixed impact energy of 2.7 keV and for cluster sizes $n = 1$ –21. More recently, Knospe *et al* [19,20] have investigated this problem theoretically using a nonadiabatic quantum molecular dynamics approach [16]. Their reported values for the integral charge transfer cross sections are typically a factor of three or four larger than the experimental values of [3]. In contrast, their calculated charge transfer cross sections for the *exclusive* production of neutral Na_n , i.e. a cluster with the same number of atoms as the original cluster ion (see, e.g., equation (2)), are in reasonable agreement with the experiment. We believe that the latter comparison is not meaningful because, as mentioned above, the measured cross sections correspond to the *integral* production of neutrals following charge transfer.

Very recently, Bréchnac *et al* [11] have added new elements to this puzzle by measuring charge transfer cross sections as a function of impact velocity in the energy range 1–10 keV ($v = 0.020$ – 0.045 au). They have used a new method of detection and have found that the integral charge transfer cross section is significantly larger than that reported previously in [3]. The experimental cross section increases rapidly at low impact velocity and then exhibits a quasi-plateau that they attribute to the existence of a broad maximum. In this respect, the case of $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$ collisions is particularly interesting because, on the one hand, the experiments show the largest variation with impact velocity and, on the other hand, Na_9^+ is a closed-shell metal cluster which is relatively easy to describe theoretically. The purpose of this letter is to confront the new experimental data of [11] for $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$ collisions with results of a recently proposed theoretical model [21, 22]. So far, the latter model has only been applied to study charge transfer in $\text{H}^+ + \text{Na}_n$ collisions [17]. Unfortunately, no experimental results are available for the latter collisions and, therefore, application to the $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$ problem will provide the

first rigorous test of the theory and will help to settle the existing controversy on the absolute value of the charge transfer cross sections in this particular case.

The theoretical method consists of a fully quantum mechanical description of the relevant electronic degrees of freedom in the framework of the independent electron model. Since it has been described in detail in [21], here we only summarize the basic ingredients. A major simplification is the use of the spherical jellium model to represent the ionic core potential of the cluster. In this model, the real potential is replaced by a constant positive background of radius R_C , which is a good approximation for a closed-shell metal cluster [23] like Na_9^+ ($R_C = 8.3$ au). In addition, we represent the Cs atom as a one-electron system in which the xenon-like core is replaced by a local model potential that approximately reproduces the Hartree–Fock potential felt by the 6s valence electron [24]. In this context, we have applied the Kohn–Sham formulation of density functional theory to describe the cluster electron density in terms of single-particle orbitals. Then, from these orbitals, we have obtained the corresponding one-electron potentials, V_C , using a local-density approximation with exchange, correlation and a self-interaction correction (see [21] for details). The latter correction ensures the correct asymptotic behaviour of the potential, which is crucial in the present study because capture and excitation processes occur mainly at large distances. The calculated V_C potentials do not exhibit a step-like behaviour near the jellium surface, which is the consequence of electron spill out. In fact, the classical Coulomb behaviour is only observed at very large distances.

As a consequence of the quasi-separability of the cluster Hamiltonian, the total N -electron Hamiltonian \hat{H} has been written as a sum of one-electron effective Hamiltonians, $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$, with (atomic units are used throughout unless otherwise stated)

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{Cs}^+}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) + V_C(\mathbf{r}), \quad (6)$$

where V_{Cs^+} is the model potential representing the Cs^+ ion, and V_C is the cluster potential—notice that the origin of electronic coordinates has been placed on the cluster centre and that \mathbf{R} is the Cs position vector. Thus, the N -body dynamical treatment reduces to a set of N one-electron problems. The latter have been treated in the framework of the impact parameter method, where the projectile follows a straight line trajectory and the electron is described quantum mechanically. Assuming that each electron i is initially in a $\phi_i(\mathbf{r})$ spin-orbital of energy ϵ_i , one has to solve a set of N time-dependent Schrödinger equations

$$\hat{h}\psi_i(\mathbf{r}, t) = i\frac{d}{dt}\psi_i(\mathbf{r}, t) \quad i = 1, \dots, N, \quad (7)$$

where each $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ is subject to the initial condition

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \psi_i(\mathbf{r}, t) \rightarrow \phi_i(\mathbf{r})\exp[-i\epsilon_i t]. \quad (8)$$

Now, in order to solve the time-dependent Schrödinger equations associated with the single-particle Hamiltonian in equation (6), we have expanded the one-electron wavefunctions in a basis of Born–Oppenheimer (BO) *molecular* states $\{\chi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$. These states have been obtained by diagonalizing \hat{h} in a two-centre *atomic* basis built from spherical Gaussian-type orbitals (GTO) with angular momentum up to $l = 5$. In figure 1 we show the BO potential energy curves for the σ states of the $(\text{Na}_9\text{--Cs})^+$ *quasi-molecule*. The initially occupied orbitals are 1s and 1p for Na_9^+ and 6s for Cs (for simplicity, we use the ‘separate atom’ notation to refer to molecular orbitals). The asymptotically-occupied 6s orbital of Cs mainly interacts with the 1d, 2s, 1f and 2p orbitals of Na_9^+ , which are initially empty. It can be seen that the energy curve associated with the Cs(6s) orbital presents an avoided crossing with the 1d and 2s ones of Na_9^+ at $R \simeq 18$ au and, consequently, the corresponding radial couplings exhibit sharp maxima in that region. In addition to these couplings, the 6s state is strongly coupled to the 1f and 2p states of Na_9^+ around $R \simeq 25$ au due to strong delocalization effects that, as we will see below,

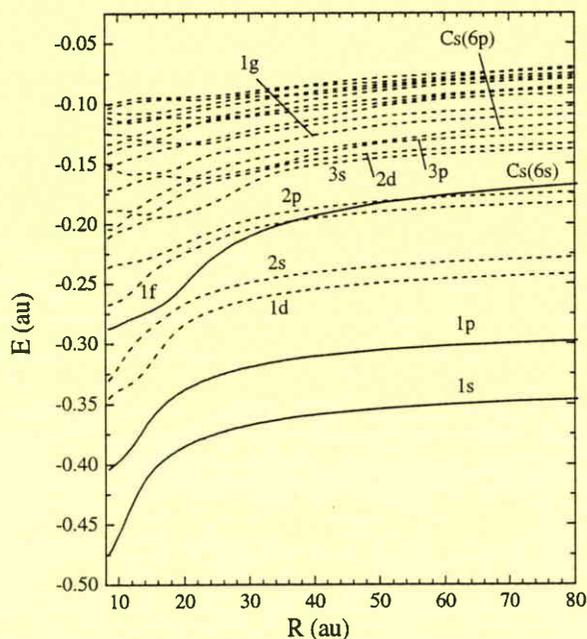


Figure 1. Energy correlation diagram for the σ molecular orbitals (MOs) of the $(\text{Na}_9\text{Cs})^+$ quasi-molecule. R denotes the distance of the Cs atom to the cluster centre. Labels nl and $\text{Cs}(nl)$ denote, respectively, the cluster and the Cs orbitals to which the MOs correlate at $R = \infty$. Full curves: initially occupied orbitals; dashed curves: initially unoccupied orbitals. Notice that the avoided crossings between the $\text{Cs}(6s)$ state and the $1f$ and $2p$ ones at ≈ 35 au and ≈ 55 au, respectively, have been replaced by crossings because they are transversed diabatically at the collision energies considered in this work.

have important consequences in the calculated cross sections. Since the $6s$ orbital of Cs has $m = 0$ (it is a σ orbital), electron transfer to cluster orbitals with $m \neq 0$ is only possible through rotational couplings. As the latter are only relevant at small R , they do not play a significant role in the charge transfer reaction. Thus, we have limited the expansion of ψ_i to molecular states of σ symmetry. More precisely, we have expanded ψ_i in the basis of 21 states shown in figure 1, which includes the $6s$, $6p$ and $7s$ states of Cs, the $1s$ and $1p$ states dissociating into occupied cluster orbitals, and several states dissociating into unoccupied cluster orbitals, namely $1d$, $2s$, $1f$, $2p$, etc. This set of states allows one to describe charge transfer as well as cluster excitations.

The transition probability to a specific final configuration $(f_1, \dots, f_N) = \|\phi_{f_1} \dots \phi_{f_N}\|$ is given by the $(N \times N)$ determinant [25]:

$$P_{f_1, \dots, f_N} = \det(\gamma_{nn'}) \quad n, n' = 1, \dots, N, \quad (9)$$

where $\gamma_{nn'}$ is the one-particle density matrix, $\gamma_{nn'} = \langle f_n | \hat{\rho} | f_{n'} \rangle$, and $\hat{\rho}$ is the density operator which accounts for the time-evolution of the spin-orbitals. Since various processes may lead to the same final state of the projectile or the target, one has to evaluate inclusive cross sections [25]. The inclusive probability P_{f_1, \dots, f_q} of finding q of the N electrons in the subconfiguration (f_1, \dots, f_q) while the remaining $N - q$ ones occupy any other states is given by an ordered sum over all exclusive probabilities which include that subconfiguration. This probability is given by the $(q \times q)$ determinant [25]:

$$P_{f_1, \dots, f_q} = \det(\gamma_{nn'}); \quad n, n' = 1, \dots, q; \quad q < N. \quad (10)$$

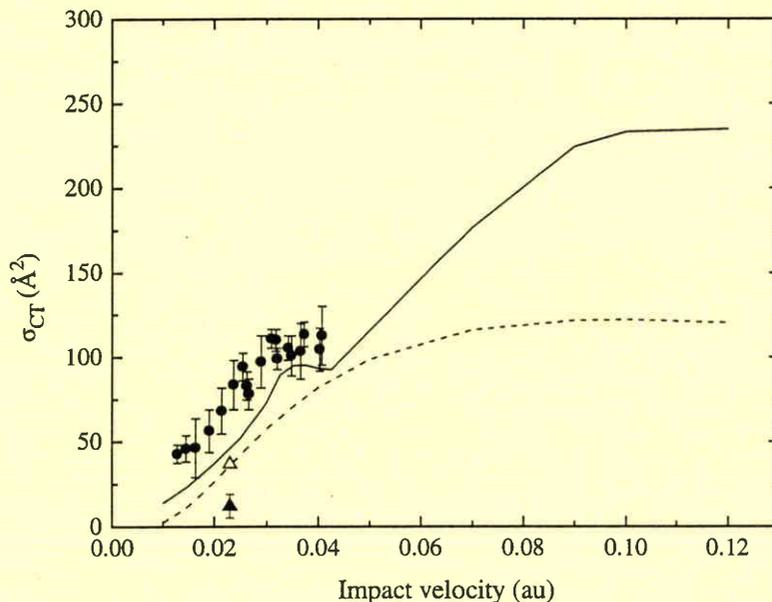


Figure 2. Integral charge transfer cross section as a function of impact velocity. Full curve: present results; dashed curve: Landau-Zener model (see text); open triangles: theoretical result of Knosp *et al* at $T = 0$ K [20]; full circles: experimental results of Bréchnignac *et al* (2000) [11]; full triangles: experimental result of Bréchnignac *et al* (1988) [3].

The inclusive probability of finding q occupancies and $L - q$ holes, $P_{f_1, \dots, f_q}^{f_{q+1}, \dots, f_L}$, can be written in terms of probabilities (10) related only to occupancies (see [25]). The cross sections have been evaluated by integration of the corresponding probabilities over the impact parameter:

$$\sigma_{f_1, \dots, f_q}^{f_{q+1}, \dots, f_L} = 2\pi \int_{R_C}^{\infty} b P_{f_1, \dots, f_q}^{f_{q+1}, \dots, f_L}(b) db. \quad (11)$$

The choice of the lower integration limit is consistent with the use of a jellium approximation which avoids penetration of the cluster ion by the Cs atoms. As discussed in [21], this is a good approximation when charge transfer occurs well outside the jellium surface. We will see below that this is indeed the case for the $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$ collision.

In this work, we have evaluated the probability of finding Cs^+ ions after the collision, P_{Cs^+} . This is equal to the probability of finding a hole in all Cs orbitals included in our close-coupling expansion, i.e. $P_{\text{Cs}^+} \equiv P^{6s, 6p, 7s}$. The Cs^+ ions can be formed through charge transfer and/or ionization, but since Cs ionization is negligible at the low impact energies considered in this work, P_{Cs^+} can be interpreted as a charge transfer probability. The corresponding cross sections are given in figure 2, where they are compared with the experimental data [11]. We have checked that, in this energy range, $P_{\text{Cs}^+} \simeq P^{6s}$, which means that excitation of the 6s electron to higher Cs states is not very important. The largest difference between P_{Cs^+} and P^{6s} is $\simeq 10\%$ at the highest reported velocity.

As mentioned above, charge transfer leads to neutral Na_9 clusters that may (or may not) dissociate according to (2)–(4). Since this dissociation process occurs after the collision (see [20]), the calculated cross section corresponds to the so-called *integral* charge transfer cross section (i.e. to the sum of processes given in equations (2)–(4)). We must also emphasize that neutral clusters arising from collision-induced dissociation (see equation (5)) are not included in the calculated cross section because P_{Cs^+} does not contain contributions from those processes

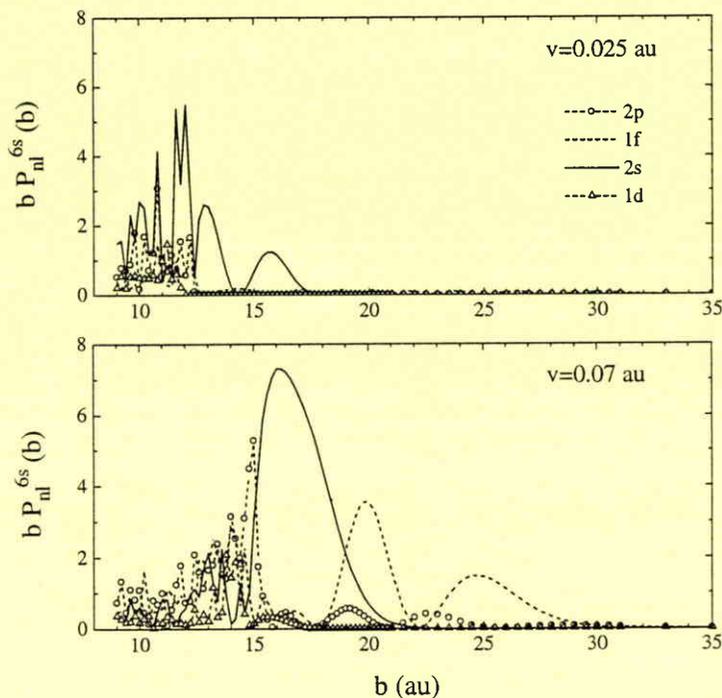


Figure 3. Probabilities of electron transfer to the nl cluster orbital, P_{nl}^{6s} , times the impact parameter as functions of the impact parameter for two different impact velocities.

in which the Cs keeps its valence electron. Similarly, the observed neutral fragments come essentially from charge transfer and not from collision-induced dissociation [11]. Therefore, the comparison with experiment is meaningful. Figure 2 shows a reasonably good agreement between theory and the experiment of [11]. Our results reproduce the rapid increase of the experimental cross section up to $v \simeq 0.03$ au and the plateau region in the interval $v \simeq 0.03$ – 0.04 au. Figure 2 also includes the value of the integral charge transfer cross section at $v = 0.023$ au calculated by Knospé *et al* [20] and measured by Bréchnac *et al* in their first experimental work [3]. The latter strongly disagrees with both our theoretical curve and the value reported by Knospé *et al* at $T = 0$ K, which is only slightly lower than ours.

An interesting theoretical prediction is the rapid increase of the cross section after the plateau region. Unfortunately, the experimental data do not go beyond $v = 0.04$ au, but we hope that the present results will stimulate further measurements in this region. In order to understand this unusual behaviour, we have used a two-state Landau–Zener model [27] using a set of parameters that arise from our *ab initio* calculations in the vicinity of the avoided crossing between the $6s$ and $2s$ states (see [26] for details). The results of such a simple model are shown in figure 2 with a dashed curve. At low velocities the Landau–Zener model leads to the same qualitative behaviour as that obtained from our close-coupling calculations (the agreement is not perfect because even at these low velocities contributions from neighbouring states are not negligible). At higher velocities the model predicts the existence of a maximum and then a slow decrease of the cross section. Hence, the origin of the rapid increase of the cross section beyond $v = 0.04$ au must be attributed to transfer of the Cs($6s$) electron to higher excited states of the cluster. This explanation is supported by an analysis of the probabilities P_{1d}^{6s} , P_{2s}^{6s} , P_{1f}^{6s} and P_{2p}^{6s}

before and after the plateau. The P_{nl}^{6s} probabilities represent electron transfer from the Cs atom to a specific nl orbital of the cluster and, therefore, they are less inclusive than P^{6s} . Figure 3 shows that, in agreement with the Landau-Zener model, the $2s$ orbital is mainly populated at low velocities. The role of the $1f$ state becomes increasingly important in the post-plateau region, where the coupling with the $6s$ state (due to delocalization of the electronic cloud) becomes effective. Thus, the step-like behaviour observed in the calculated cross section is the signature of electron transfer to excited orbitals of the cluster and, therefore, of a substantial increase of the energy deposit. Incidentally, notice that, as required for the validity of our theoretical approach, the relevant transitions occur far beyond the cluster surface.

As mentioned above, dissociation occurs mainly after charge transfer. Under this condition, our theoretical treatment can be extended as explained in [21] to provide fragmentation cross sections as well. The relevant information is the energy deposit, which is then used in a statistical fragmentation model [28]. We have used this model [26] and found that, in agreement with the experimental findings, the dominant products are a neutral Na_8 cluster and a Na atom (see equation (3)). Also, the sudden increase of the energy deposit around $v \simeq 0.04$ au leads to an increase of post-collisional fragmentation and, therefore, to a decrease of the *exclusive* cross section for reaction (2). A similar model can also be used to estimate collision-induced dissociation cross sections. As the existing experiments do not provide quantitative cross sections for each individual fragmentation channel, we postpone a detailed analysis of this particular aspect to a forthcoming paper [26].

We are grateful to C Bréchignac, Ph Cahuzac and J Leygnier for sending us their experimental data before publication and for useful discussions. This work has been partially supported by the DGICYT project no PB96-0056.

References

- [1] Bransden B H and McDowell M R C 1992 *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions* (Oxford: Clarendon)
- [2] Lin C D and Martín F 2000 *Scattering* ed P Sabatier and E R Pike (London: Academic) at press
- [3] Bréchignac C, Cahuzac Ph, Leygnier J, Pfaum R and Weiner J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 314
- [4] Bréchignac C, Cahuzac Ph, Carlier F, Leygnier J and Hertel I V 1990 *Z. Phys. D* **17** 61
- [5] Bhaskar N D, Frueholz R P, Klimcak C M and Cook R A 1989 *Chem. Phys. Lett.* **154** 175
- [6] Abshagen M, Kowalski J, Meyberg M, zu Putlitz G, Slaby J and Träger F 1990 *Chem. Phys. Lett.* **174** 455
- [7] Shen H, Hvelplund P, Mathur D, Bárány A, Cederquist H, Selberg N and Lorents D C 1995 *Phys. Rev. A* **52** 3847
- [8] Pollack S, Cameron D, Rokni M, Hill W and Parks J H 1996 *Chem. Phys. Lett.* **256** 101
- [9] Chandezon F, Guet C, Huber B A, Jalabert D, Maurel M, Monnard E, Ristori C and Rocco J C 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3784
- [10] Guet C, Biquard X, Blaise P, Blundell S A, Gross M, Huber B A, Jalabert D, Maurel M, Plagne L and Rocco J C 1997 *Z. Phys. D* **40** 317
- [11] Bréchignac C, Cahuzac Ph, Concina B, Leygnier J and Tignères I 2000 *Eur. Phys. J. D* **12** 185
- [12] Guissani M and Sidis V 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 1288
- [13] Guissani M and Sidis V 1997 *Z. Phys. D* **40** 221
- [14] Børve K J and Hansen J P 1993 *Z. Phys. D* **25** 247
- [15] Gross M and Guet C 1995 *Z. Phys. D* **33** 289
- [16] Saalmann U and Schmidt R 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3213
- [17] Martín F, Politis M F, Zarour B, Hervieux P A, Hanssen J and Madjet M E 1999 *Phys. Rev. A* **60** 4701
- [18] Martín F, Madjet M E, Hervieux P A, Hanssen J, Politis M F and Berry R S 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 8934
- [19] Knospe O, Jellinek J, Saalmann U and Schmidt R 1999 *Eur. Phys. J. D* **5** 1
- [20] Knospe O, Jellinek J, Saalmann U and Schmidt R 2000 *Phys. Rev. A* **61** 022715-1
- [21] Politis M F, Hervieux P A, Hanssen J, Madjet M E and Martín F 1998 *Phys. Rev. A* **58** 367
- [22] Martín F, Hervieux P A, Hanssen J, Madjet M E and Politis M F 1998 *Phys. Rev. B* **58** 6752

- [23] Brack M 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 677
- [24] Bachau H, Galan P and Martin F 1990 *Phys. Rev. A* **41** 3534
- [25] Lüdde H J and Dreizler R M 1985 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** 107
- [26] Zarour B, Hervieux P A, Hanssen J, Politis M F and Martin F to be published
- [27] Child M S 1996 *Molecular Collision Theory* (New York: Dover)
- [28] Hervieux P A and Gross D H E 1995 *Z. Phys. D* **33** 295

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Arrivé au bout de ce manuscrit, je vais essayer d'écrire une conclusion qui ressemble plus à une introduction. Je pense que la méthode théorique que j'ai présentée, ainsi que les résultats, laissent une impression positive, sur la validité de la méthode, mais aussi, sur son efficacité. Le bon accord entre nos résultats théoriques et les mesures expérimentales (fig.V-4) nous ont énormément soulagé, sachant que nous avons travaillé plus de trois ans (*M.F. Politis* [30] a commencé le développement de ce modèle en 1996) sur l'élaboration de ce modèle théorique, sans avoir des résultats expérimentaux directs pour nous orienter de temps à autres.

Notre modèle théorique est constitué de deux parties ; la description de la structure électronique de l'agrégat et de l'ion (l'atome) et la description de la collision entre ces deux partenaires.

Pour décrire l'agrégat (I-3) nous avons utilisé :

- Le modèle du *Jellium* sphérique qui décrit l'interaction électron–fond ionique.
- L'approximation de la densité locale avec la correction d'auto–interaction (*LDA–SIC*) pour modéliser l'interaction entre les électrons actifs de l'agrégat.

Concernant la structure électronique de l'atome de Cs, nous avons employé le potentiel modèle de *Klappish*. Dans la situation d'une collision avec un ion H^+ , le potentiel d'interaction avec les électrons actifs de l'agrégat est purement coulombien (I-4).

Pour décrire la collision agrégat–ion (atome) à basse vitesse d'impact, nous avons appliqué la méthode moléculaire. Dans le cadre du modèle à électrons indépendants (*IEM*), nous avons utilisé l'approximation du paramètre d'impact en supposant que le projectile suit une trajectoire rectiligne. Pour calculer les sections efficaces d'échange de charge et d'excitation, nous avons employé le formalisme des probabilités inclusives (II-2).

Le point fort de notre modèle théorique, je pense, est le parfait couplage entre ces différentes approximations quantiques et classiques. Mais il faut noter ici que notre modèle néglige quelques points que je résume ainsi :

- *Effet d'écrantage* : Nous avons négligé la corrélation électronique dans l'effet d'écrantage électrostatique.
- *Effet de la température* : Dans notre modèle, nous négligeons l'effet de la température. Expérimentalement, les agrégats sont produits à une température finie.
- *Effet de trajectoire* : Dans la collision $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$, la masse de l'atome de Cs étant importante, celui-ci exerce une force importante sur l'agrégat projectile et dévie sa trajectoire [30] à très basse vitesse [0.01 u.a. – 0.04 u.a.]. ce qui a pour conséquence d'augmenter le temps de collision et donc les sections efficaces.
- *Modèle du Jellium sphérique* : Ce modèle suppose que l'agrégat est sphérique et les ions sont inertes. Ceci est une approximation, car d'une part, même les agrégats magiques ne sont pas parfaitement sphériques, d'autre part, le mouvement ionique existe. Il faut donc étudier de manière approfondie la contribution du fond ionique aux processus d'échange de charge. Aussi, nous avons négligé de plus, la contribution de l'intérieur de l'agrégat aux processus d'échange de charge et d'excitation. Les probabilités inclusives (fig III-3, figIV-2 et V-7) ont montré que ces processus ont lieu loin de la surface. Si l'on considère que l'ion ou l'atome peut pénétrer à l'intérieur de l'agrégat, on pourrait s'attendre à une légère augmentation des sections efficaces.
- *Couplages rotationnels et orbitales de type $m \neq 0$* : Dans ce travail, seule la contribution des orbitales σ a été considérée. Nous avons supposé que la contribution des couplages rotationnels et les états avec $m \neq 0$ est moins importante. Mais cela demande une étude plus poussée.

Bien qu'ayant négligé ces points dans l'élaboration de notre modèle théorique, nous avons obtenu un très bon accord avec l'expérience de *Bréchnac et al* [36, 66]. Nos sections efficaces étant légèrement inférieures aux sections expérimentales (figure V-4), nous pouvons penser que cette différence est due aux points signalés ci-dessus. Pour calculer nos sections efficaces «*théoriques*», nous avons intégré les probabilités inclusives à partir de la surface de l'agrégat (II-2-18). Nous avons négligé la contribution de l'intérieur de l'agrégat au processus d'échange de charge et d'excitation, parce que notre modèle ne décrit pas bien l'intérieur de l'agrégat. Nous avons donc supposé que ces processus ont lieu loin de la surface. Ceci diminue les sections efficaces.

Une lecture des diagrammes de corrélation, des probabilités inclusives, des couplages radiaux, ainsi que les sections efficaces inclusives nous conduisent aux conclusions suivantes:

L'influence de la charge de l'agrégat :

Le processus d'échange de charge dépend fortement de la charge de l'agrégat. Si σ est la section efficace «d'échange de charge ou d'excitation», nous avons trouvé que $\sigma(\text{Na}_{19}^-) \gg \sigma(\text{Na}_{20}) > \sigma(\text{Na}_{21}^+) > \sigma(\text{Na}_{22}^{++})$. En effet, la variation de la charge de l'agrégat se traduit par la variation de l'emplacement des voies de capture et d'excitation dans les diagrammes de corrélation. Pour une cible Na_{19}^- , Les voies de capture (états du proton) sont très proches des états de cœur de l'agrégat. Ceci augmente l'efficacité des couplages radiaux correspondants et donc le processus d'échange de charge. Quand on augmente la charge de l'agrégat cible, par exemple Na_{22}^{++} en passant par Na_{20} et Na_{21}^+ . La différence énergétique entre les voies de capture et les états de cœur augmente. Pour un agrégat Na_{22}^{++} les voies de capture sont séparées des états de cœur par un ensemble des voies d'excitation. Le passage des électrons vers ces voies d'excitation est plus important que leur passage vers les voies de capture. Ceci montre également l'importance des diagrammes de corrélation, qui peuvent nous donner des informations qualitatives sur les différents processus.

L'influence de la taille de l'agrégat :

Les processus d'échange de charge et d'excitation dépendent de la taille de l'agrégat. Nous avons trouvé que $\sigma(\text{Na}_{92}) \approx \sigma(\text{Na}_{40}) > \sigma(\text{Na}_{20}) > \sigma(\text{Na}_8)$. En effet, quand on augmente le nombre d'électrons dans l'agrégat, la densité des courbes de potentiels augmente. Dans ces quatre cas, les voies de capture sont plus proches des états de cœur. Par conséquent, le processus d'échange de charge est plus important que le processus d'excitation. Pour une cible Na_8 la différence énergétique entre les différents états est très importante, ceci donne des sections efficaces plus faibles. Pour une cible Na_{92} cette différence énergétique est très faible, ceci augmente les probabilités de passage des électrons vers les voies de capture et d'excitation. Par conséquent, les sections efficaces pour ces systèmes sont beaucoup plus importantes.

La comparaison entre les sections efficaces d'échange de charge et les sections géométriques dans la figure IV-4 montrent que l'effet de la taille est important pour les petits agrégats (Na_8 et Na_{20}). A partir d'une taille critique (Na_{40} dans notre cas), nous obtenons une saturation dans la section efficace d'échange de charge.

Comme dans les collisions $H^+ + \text{Na}$:

Les sections efficaces d'échange de charge pour chaque système $(\text{Na}_n + \text{H})^+$ ($n=8, 20, 40$ ou 92) sont quasiment constantes pour l'ensemble des vitesses de collision, parce qu'on

capture principalement dans une seule voie $\xi_{2,H}$. La deuxième voie de capture $\xi_{1,H}$ est fortement couplée aux voies d'excitation. Quand on augmente la vitesse d'impact, l'excitation de l'agrégat augmente via $\xi_{1,H}$.

La contribution des états occupés les plus externes est plus importante :

Dans les collisions ion – agrégats, l'électron capturé ou excité vient principalement, à basse vitesse, des états occupés les plus externes ($2s$ et $1d$ pour les agrégats à 20 électrons). Parce que les couplages radiaux entre $2s$ (ou $1d$) est les voies de capture et d'excitation sont plus forts que ceux correspondants à $1s$ ou $1p$. Quand la vitesse d'impact augmente, la contribution des états les plus profonds augmente.

Processus multi-électroniques :

Dans les collisions ion (atome)–agrégats, les processus multi électroniques (la double excitation, la capture–excitation, ...) existent même à basse vitesse. L'importance de ces processus augmente quand la vitesse augmente. Mais les processus mono-électroniques (la simple excitation, la simple capture) restent dominants.

La troisième série de calculs ($\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$) a confirmé la validité de notre modèle théorique à basse vitesse d'impact. Nous pourrions envisager d'appliquer ce modèle à d'autres systèmes, comme ($\text{Na}_{10}^+ + \text{Cs}$) par exemple, pour lequel les sections efficaces d'échange de charge n'ont pu être mesurées, car le signal des neutres issus du transfert de charge était trop faible [36, 66]. Il existe également des résultats expérimentaux pour des agrégats de Li [36, 66]. J'aurai bien aimé appliquer notre modèle à ce type de systèmes. Mais, il faut un jour ou l'autre finir la thèse.

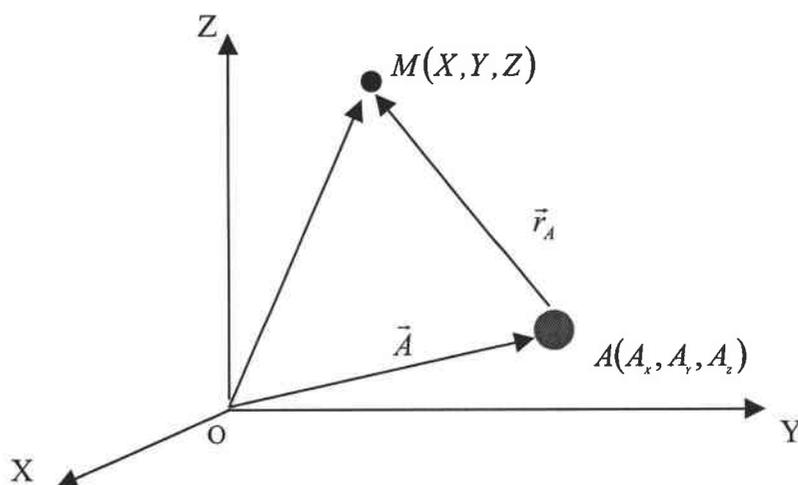
Annexe A

Orbitales de type gaussiennes (GTO)

1) Définition

Soit les points A et M, on définit les orbitales de type gaussiennes (*GTO* \equiv *Gaussian Type of Orbitals*) normalisées et de poids α_a par :

$$\phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) = N_a X_A^{l_a} Y_A^{m_a} Z_A^{n_a} e^{-\alpha_a \vec{r}_a^2} \quad (\text{A-1})$$



Où : α_a , l_a , m_a , n_a sont des paramètres, et $\vec{r}_a = \overrightarrow{AM} = (X_A, Y_A, Z_A)$ en coordonnées cartésiennes. La normalisation de ces fonctions impose :

$$N_a = \left\{ \frac{2^{2(l_a+m_a+n_a) + \frac{3}{2}} \alpha_a^{l_a+m_a+n_a + \frac{3}{2}}}{(2l_a - 1)!! \cdot (2m_a - 1)!! \cdot (2n_a - 1)!! \cdot \pi^{\frac{3}{2}}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-2})$$

Exemples de GTO normalisées:

$$|1s\rangle = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2}$$

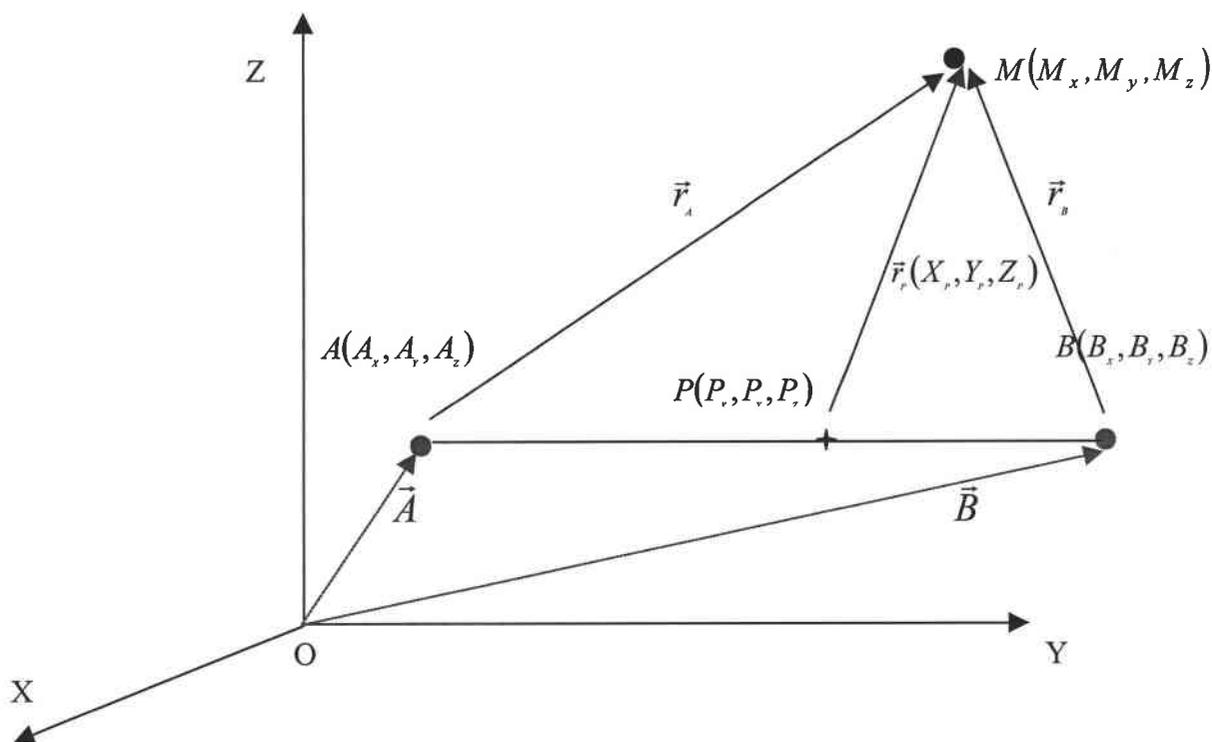
$$|2p_x\rangle = 2\alpha^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} X.e^{-\alpha r^2}$$

$$|2p_y\rangle = 2\alpha^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} Y.e^{-\alpha r^2}$$

$$|2p_z\rangle = 2\alpha^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} Z.e^{-\alpha r^2}$$

2) Produit de deux GTOs

Soit les trois points A, B et M :



Une propriété fondamentale des GTOs, est que, le produit de deux GTOs centrées respectivement sur A $\phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a)$ et sur B $\phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b)$ donne à un facteur constant près, une nouvelle fonction GTO centrée sur un point P défini par :

$$\vec{OP} = \frac{\alpha_a \vec{A} + \alpha_b \vec{B}}{\gamma} \quad (\text{A-3})$$

Où $\gamma = \alpha_a + \alpha_b$

Le produit entre deux GTOs centrées respectivement en A et B s'écrit :

$$\begin{aligned} \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \cdot \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) &= e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} A \vec{B}^2} \times \left[\sum_{i=0}^{l_a+l_b} f_i(l_a, l_b, \overline{PA}_X, \overline{PB}_X) X_p^i e^{-\gamma X_p^2} \right] \times \\ &\left[\sum_{j=0}^{m_a+m_b} f_j(m_a, m_b, \overline{PA}_Y, \overline{PB}_Y) Y_p^j e^{-\gamma Y_p^2} \right] \times \left[\sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) Z_p^k e^{-\gamma Z_p^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

Avec :

$\overline{PA}_X \equiv P_X - A_X \equiv$ composante x du vecteur \vec{AP}

$$\sum_{i=0}^{a+b} \underbrace{f_i(a, b, c, d)}_{\in \mathfrak{R}} s^i = (s+c)^a (s+d)^b \quad s = [X, Y, Z] \quad (\text{A-5})$$

Démonstration:

Soit:

$$\vec{r}_A = \vec{AM} = \vec{AP} + \vec{PM} \quad \text{et} \quad \vec{r}_B = \vec{BM} = \vec{BP} + \vec{PM} \quad \text{donc} \quad X_A^{l_a} = (\overline{PA}_X + X_p)^{l_a}$$

On écrit:

$$\begin{aligned} \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) &= (\overline{PA}_X + X_p)^{l_a} (\overline{PB}_X + X_p)^{l_b} (\overline{PA}_Y + Y_p)^{m_a} (\overline{PB}_Y + Y_p)^{m_b} \\ &(\overline{PA}_Z + Z_p)^{n_a} (\overline{PB}_Z + Z_p)^{n_b} e^{-(\alpha_a \vec{r}_a^2 + \alpha_b \vec{r}_b^2)} \end{aligned}$$

Posons :

$$\alpha_a \vec{r}_a^2 + \alpha_b \vec{r}_b^2 = (\alpha_a + \alpha_b) \overline{PM}^2 + \alpha_a \overline{AP}^2 + \alpha_b \overline{BP}^2 + 2 \cdot \overline{PM} \cdot (\alpha_a \overline{AP} + \alpha_b \overline{BP})$$

A partir de la définition (A-3) du vecteur \vec{P} on trouve :

$$\alpha_a \overline{AP} + \alpha_b \overline{BP} = \alpha_a (\vec{P} - \vec{A}) + \alpha_b (\vec{P} - \vec{B}) = \vec{0}$$

Car

$$\frac{1}{\gamma} \{ \alpha_a^2 \vec{A} + \alpha_a \alpha_b \vec{B} - \alpha_a^2 \vec{A} - \alpha_a \alpha_b \vec{A} + \alpha_a \alpha_b \vec{A} + \alpha_b^2 \vec{B} - \alpha_a \alpha_b \vec{B} - \alpha_b^2 \vec{B} \} = 0$$

$$\text{Donc } 2 \cdot \overline{PM} (\alpha_a \overline{AP} + \alpha_b \overline{BP}) = 0$$

De plus :

$$\overline{AP}^2 = (\vec{P} - \vec{A})^2 = \vec{P}^2 + \vec{A}^2 - 2 \vec{A} \cdot \vec{P} = \frac{-2 \alpha_b^2 \vec{A} \vec{B} + \alpha_b^2 \vec{A}^2 + \alpha_b^2 \vec{B}^2}{\gamma^2} = \frac{\alpha_b^2 (\vec{B} - \vec{A})^2}{\gamma^2}$$

$$\text{De même : } \overline{BP}^2 = (\vec{P} - \vec{B})^2 = \frac{\alpha_a^2 (\vec{B} - \vec{A})^2}{\gamma^2}$$

Alors, on obtient:

$$e^{-\alpha_a \vec{r}_a^2 - \alpha_b \vec{r}_b^2} = e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} \overline{AB}^2} e^{-\vec{r}_P^2}$$

Annexe B

Calcul des intégrales

1) Rappel

Sachant que :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{iXY} \cdot X^n \cdot e^{-aX^2} \cdot dX = i^n \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2a^{1/2}}\right)^n \cdot H_n\left(\frac{Y}{2a^{1/2}}\right) e^{-\frac{Y^2}{4a}} \quad (\text{B-1})$$

Où $H_n(Z)$ sont les polynômes de *Hermite* :

$$H_n(Z) = (-1)^n e^{Z^2} \frac{d^n}{dZ^n} (e^{-Z^2}) = n! \sum_{i=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^i (2Z)^{n-2i}}{i!(n-2i)!} \quad (\text{B-2})$$

De plus :

$$\bullet \frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{k}}{k^2} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{B-3})$$

$$\bullet \int_0^{\infty} dX \cdot X^\lambda \cdot e^{-aX^2} = \frac{1}{2} a^{-\left(\frac{\lambda+1}{2}\right)} \Gamma\left(\frac{\lambda+1}{2}\right) \quad (\text{B-4})$$

$$\text{Avec :} \quad \Gamma\left(\frac{\lambda+1}{2}\right) = \frac{(2\lambda-1)!!}{2^\lambda} \sqrt{\pi} \quad \lambda \text{ est un entier} \quad (\text{B-5})$$

$$\bullet e^{-\delta K^2} = 2\delta K^{-2} \int_0^1 dS \cdot S^{-3} \cdot e^{-\frac{\delta K^2}{S^2}} \quad (\text{B-6})$$

2) Intégrale de recouvrement

L'intégrale de recouvrement est le produit scalaire entre deux gaussiennes (*GTO*), il es définit par la relation:

$$\begin{aligned} I_{rec} &= \left\langle \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \middle| \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \right\rangle \\ &= N_a N_b \int_{-\infty}^{\infty} dX_p dY_p dZ_p \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \end{aligned} \quad (\text{B-7})$$

On obtient:

$$\begin{aligned} I_{rec} &= N_a N_b e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} \overline{AB}^2} \left\{ \sum_{i=0}^{l_a+l_b} f_i(l_a, l_b, \overline{PA}_X, \overline{PB}_X) \int_{-\infty}^{\infty} dX_p X_p^i e^{-\gamma X_p^2} \right\} \\ &\quad \left\{ \sum_{j=0}^{m_a+m_b} f_j(m_a, m_b, \overline{PA}_Y, \overline{PB}_Y) \int_{-\infty}^{\infty} dY_p Y_p^j e^{-\gamma Y_p^2} \right\} \\ &\quad \left\{ \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \int_{-\infty}^{\infty} dZ_p Z_p^k e^{-\gamma Z_p^2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B-8})$$

Comme i est un entier, et à partir des relations (B-4) et (B-5), on a :

$$\int_{-\infty}^{\infty} dX_p \cdot X_p^i \cdot e^{-\gamma X_p^2} = \begin{cases} 0 & \text{si } i = 2\eta + 1 \\ 2 \cdot \int_0^{\infty} dX_p \cdot X_p^{2\eta} \cdot e^{-\gamma X_p^2} & \text{si } i = 2\eta \end{cases} \quad (\text{B-9})$$

Avec:

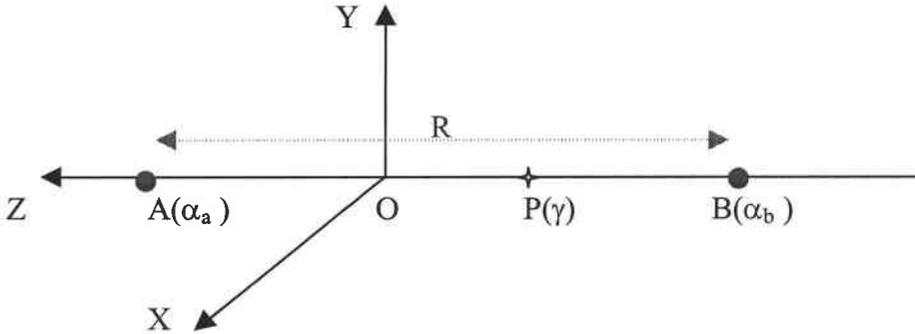
$$\int_0^{\infty} dX_p \cdot X_p^{2\eta} \cdot e^{-\gamma X_p^2} = \gamma^{-\left(\frac{2\eta+1}{2}\right)} \Gamma\left(\frac{2\eta+1}{2}\right) = \frac{1}{\gamma^\eta} \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{1/2} \frac{(2\eta-1)!!}{2^\eta} \quad (\text{B-10})$$

On trouve:

$$I_{res} = \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{3/2} N_a N_b e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} AB^2} \left\{ \sum_{i=0}^{(l_a+l_b)/2} f_{2i}(l_a, l_b, \overline{PA}_X, \overline{PB}_X) \frac{(2i-1)!!}{(2\gamma)^i} \right\} \left\{ \sum_{j=0}^{(m_a+m_b)/2} f_{2j}(m_a, m_b, \overline{PA}_Y, \overline{PB}_Y) \frac{(2j-1)!!}{(2\gamma)^j} \right\} \left\{ \sum_{k=0}^{(n_a+n_b)/2} f_{2k}(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \frac{(2k-1)!!}{(2\gamma)^k} \right\} \quad (\text{B-11})$$

3) La dérivée de l'intégrale de recouvrement

On prend le centre de masse des deux corps A et B comme origine. On représente cette image schématiquement par:



Posons: $I_{rec} = S$.

On cherche à calculer : $S^R = dS/dR$, où R est la distance entre les deux point A et B.

On a :

$$\begin{aligned} \overline{OA} &= \overline{A_z} \vec{Z} = P_a R \vec{Z} \quad , \quad \overline{OB} = \overline{B_z} \vec{Z} = P_b R \vec{Z} \\ \overline{AB} &= \overline{OB} - \overline{OA} = (P_b - P_a) R \vec{Z} \quad \text{avec} \quad (P_b, P_a) \in \mathbb{R}^2 \end{aligned} \quad (\text{B-12})$$

On a également:

$$A_x = A_y = B_x = B_y = 0$$

$$\vec{P} = \frac{\alpha_a \vec{A} + \alpha_b \vec{B}}{\gamma} \Rightarrow \begin{cases} P_x = 0 \\ P_y = 0 \\ P_z = \left(\frac{\alpha_a P_a + \alpha_b P_b}{\gamma} \right) R \end{cases} \quad (\text{B-13})$$

On peut écrire l'intégrale de recouvrement (B-11) sous la forme:

$$T_{\text{rec}} = N_a N_b \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b \overline{AB}^2}{\gamma}} \cdot S_x \cdot S_y \cdot S_z \quad (\text{B-14})$$

Alors:

$$S^R = \frac{dT_{\text{rec}}}{dR}$$

$$= \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} N_a N_b \left\{ \frac{-2\alpha_a \alpha_b}{\gamma} e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b \overline{AB}^2}{\gamma}} \left| \overrightarrow{AB} \right| \frac{d\overline{AB}}{dR} \cdot S_x \cdot S_y \cdot S_z + \right.$$

$$\left. e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b \overline{AB}^2}{\gamma}} \left(\underbrace{S_x^R}_{0} \cdot S_y \cdot S_z + \underbrace{S_y^R}_{0} \cdot S_x \cdot S_z + S_z^R \cdot S_x \cdot S_y \right) \right\} \quad (\text{B-15})$$

Finalement, on obtient :

$$S^R = \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} N_a N_b \cdot e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b \overline{AB}^2}{\gamma}} \cdot S_x \cdot S_y \cdot \left\{ -\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} \left| \overline{AB} \right| \cdot (P_b - P_a) S_z + S_z^R \right\}$$

Avec

$$S_z^R = \frac{dS_z}{dR} = \sum_{k=0}^{(n_a+n_b)/2} f_{2k}^R(n_a, n_b, \overline{PA}_z, \overline{PB}_z, \overline{PA}_z^R, \overline{PB}_z^R) \frac{(2k+1)!!}{(2\gamma)^k} \quad (\text{B-16})$$

Les fonctions f_i sont définies par la relation (A-5).

*) Le calcul de la fonction $f_{2k}^R = df_{2k}/dR$

La définition de la fonction f_i est donnée par la relation (A-5) :

$$\sum_{i=0}^{a+b} f_i(a, b, c, d) s^i = (s+c)^a (s+d)^b$$

Avec $s \equiv [X, Y, Z]$

Si c et d sont des fonctions de R , alors, on a dans ce cas :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R} \{(s+c)^a (s+d)^b\} &= (s+d)^b \frac{\partial}{\partial R} (s+c)^a + (s+c)^a \frac{\partial}{\partial R} (s+d)^b \\ &= (s+d)^b \{ac^R (s+c)^{a-1}\} + (s+c)^a \{bd^R (s+d)^{b-1}\} \end{aligned}$$

Cas particulier

Si $a=b=1$, on a dans ce cas :

$$\frac{\partial}{\partial R} \{(s+c)(s+d)\} = cd^R + dc^R + s(c^R + d^R) \quad (\text{B-17})$$

Alors, les fonctions f_i^R sont définies par l'expression :

$$f_i^R \Rightarrow \sum_{i=0}^{a+b} f_i^R(a, b, c, d, c^R, d^R) s^i = cd^R + dc^R + s(c^R + d^R) \quad (\text{B-18})$$

Annexe C

Calcul de l'énergie cinétique

L'opérateur de l'énergie cinétique est de la forme : $\mathbf{T} = -\frac{1}{2}\bar{\nabla}^2$. $\bar{\nabla}^2$ est l'opérateur

Laplacien. Il est donné en fonction des coordonnées cartésiennes par :

$$\bar{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \quad (\text{C-1})$$

Sachant que $X_B = (X - B_X)$, X est la coordonnée du point M

L'énergie cinétique est donnée par la relation:

$$I_{E.C} = \int \phi(\bar{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \left(-\frac{1}{2} \bar{\nabla}^2 \right) \phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) dX . dY . dZ \quad (\text{C-2})$$

comme :

$$X^l Y^m Z^n e^{-\alpha x^2} = (X^l . e^{-\alpha X^2}) (Y^m . e^{-\alpha Y^2}) (Z^n . e^{-\alpha Z^2}) \quad (\text{C-3})$$

L'application de l'opérateur énergie cinétique sur la gaussienne (*GTO*) donne:

$$\begin{aligned} \bar{\nabla}^2 \phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) = & \left[\frac{d^2}{dX^2} X_B^{l_b} e^{-\alpha_b X_B^2} \right] \left[Y_B^{m_b} e^{-\alpha_b Y_B^2} \left[Z_B^{n_b} e^{-\alpha_b Z_B^2} \right] \right] + \left[X_B^{l_b} e^{-\alpha_b X_B^2} \right] \left[\frac{d^2}{dY^2} Y_B^{m_b} e^{-\alpha_b Y_B^2} \right] \\ & \left[Z_B^{n_b} e^{-\alpha_b Z_B^2} \right] + \left[X_B^{l_b} e^{-\alpha_b X_B^2} \right] \left[Y_B^{m_b} e^{-\alpha_b Y_B^2} \right] \left[\frac{d^2}{dZ^2} Z_B^{n_b} e^{-\alpha_b Z_B^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{C-4})$$

Posons :

$$\begin{cases} \phi_l = X_B^{l_b} . e^{-\alpha_b X_B^2} \\ \phi_m = Y_B^{m_b} . e^{-\alpha_b Y_B^2} \\ \phi_n = Z_B^{n_b} . e^{-\alpha_b Z_B^2} \end{cases} \quad (\text{C-5})$$

En dérivant, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2}{dX^2} \phi_l = l(l-1)\phi_{l-2} - 2\alpha_b(2l+1)\phi_l + 4\alpha_b^2\phi_{l+2} \\ \frac{d^2}{dY^2} \phi_m = m(m-1)\phi_{m-2} - 2\alpha_b(2m+1)\phi_m + 4\alpha_b^2\phi_{m+2} \\ \frac{d^2}{dZ^2} \phi_n = n(n-1)\phi_{n-2} - 2\alpha_b(2n+1)\phi_n + 4\alpha_b^2\phi_{n+2} \end{array} \right. \quad (C-6)$$

Remplaçons (C-6) dans (C-4), on trouve :

$$\begin{aligned} \bar{\nabla}^2 \phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) = & l_b(l_b - 1)\phi(\bar{B}, \alpha_b, l_{b-2}, m_b, n_b) - 2\alpha_b(2l_{b+1})\phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \\ & + 4\alpha_b^2\phi(\bar{B}, \alpha_b, l_{b+2}, m_b, n_b) + m_b(m_{b-1})\phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_{b-2}, n_b) \\ & - 2\alpha_b(2m_{b+1})\phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) + 4\alpha_b^2\phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_{b+2}, n_b) \\ & + n_b(n_{b-1})\phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_{b-2}) - 2\alpha_b(2n_{b+1})\phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \\ & + 4\alpha_b^2\phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_{b+2}) \end{aligned} \quad (C-7)$$

En multipliant par $-\frac{1}{2}\phi(\bar{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a)$ et intégrant, l'énergie cinétique donnée par la relation (C-2) s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} I_{E.C} = N_a N_b \{ & \alpha_2 [2(l_b + m_b + n_b) + 3] S(l_b, m_b, n_b) - 2\alpha_b^2 [S(l_{b+2}, m_b, n_b) + S(l_b, m_{b+2}, n_b) \\ & S(l_b, m_b, n_{b+2})] - \frac{1}{2} [l_b(l_b - 1)S(l_{b-2}, m_b, n_b) + m_b(m_{b-1})S(l_b, m_{b-2}, n_b) \\ & + n_b(n_{b-1})S(l_b, m_b, n_{b-2})] \} \end{aligned} \quad (C-8)$$

L'expression générale de S est donnée par :

$$S(l_b, m_b, n_b) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\bar{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) dX . dY . dZ \quad (C-9)$$

La dérivée de l'énergie cinétique

On dérive l'expression (C-8) de l'énergie cinétique par rapport à la distance internucléaire R :

$$I_{E.C}^R = \frac{d}{dR} I_{E.C}$$

On obtient :

$$I_{E.C}^R = N_a N_b \left\{ \alpha_b [2(l_b + m_b + n_b) + 3] S^R(l_b, m_b, n_b) - 2\alpha_b^2 [S^R(l_{b+2}, m_b, n_b) + S^R(l_b, m_{b+2}, n_b) + S^R(l_b, m_b, n_{b+2})] - \frac{1}{2} [l_b(l_b - 1) S^R(l_{b-2}, m_b, n_b) + m_b(m_b - 1) S^R(l_b, m_{b-2}, n_b) + n_b(n_b - 1) S^R(l_b, m_b, n_{b-2})] \right\} \quad (C-10)$$

Avec :

$$S^R = \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} \overline{AB}^2} S_X S_Y \left\{ -2 \frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} \overline{AB} | (P_a - P_b) S_Z + S_Z^R \right\}$$

où, S_Z^R est donnée par la relation (B-16)

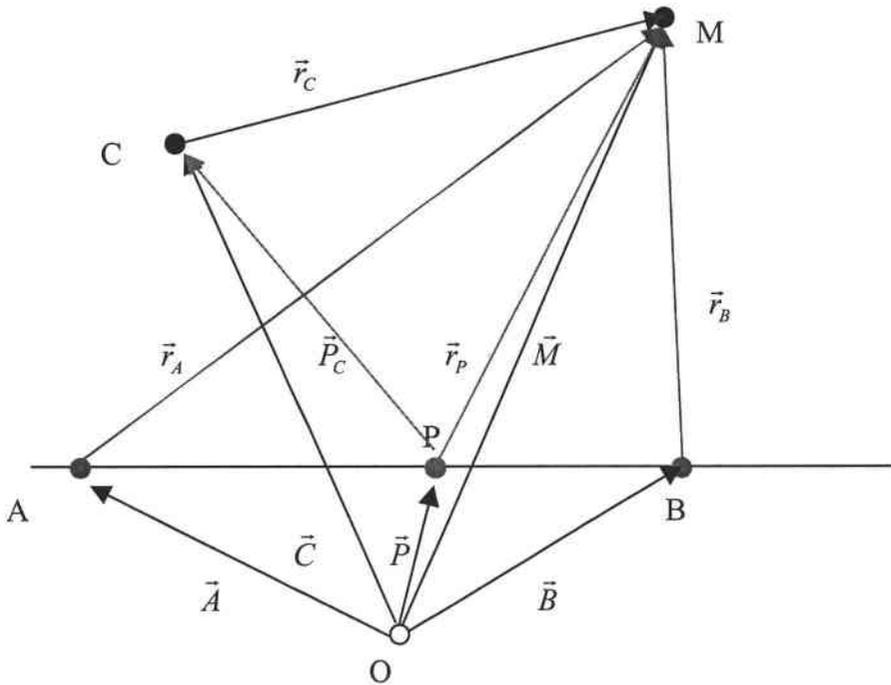
Annexe D

Calcul de l'intégrale de l'attraction nucléaire

Cette intégrale est de la forme :

$$I_{A.N.} = N_a N_b \int \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \frac{1}{r_c} \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) dX.dY.dZ \quad (D-1)$$

Nous avons la figure :



Sur cette figure, l'agrégat occupe le point A, l'atome ou l'ion projectile occupe le point B. Les point M et C sont occupés par des électrons. Le point P représente le centre de gravité des deux gaussiennes.

A partir de la figure, on peut écrire :

$$\vec{r}_c = \vec{M} - \vec{C} = \vec{r}_p + \vec{P} - \vec{C}.$$

Posons: $\vec{P}' = \vec{P} - \vec{C}$

On a d'après l'équation (B-3) :

$$\frac{1}{r_C} = \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\vec{k}}{k^2} e^{i\vec{k}\vec{r}_P} \cdot e^{i\vec{k}\vec{P}'} \quad (D-2)$$

Remplaçons (D-2) dans (D-1) en tenant compte de l'équation (A-4). On trouve:

$$I_{A.N.} = N_a N_b \cdot \frac{1}{2\pi^2} \cdot e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} \overline{AB}^2} \sum_{i=0}^{l_a+l_b} \sum_{j=0}^{m_a+m_b} \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_i(l_a, l_b, \overline{PA}_X, \overline{PB}_X) f_j(m_a, m_b, \overline{PA}_Y, \overline{PB}_Y) f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) I' \quad (D-3)$$

Avec :

$$I' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\vec{k}}{k^2} e^{i\vec{k}\vec{P}'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k}_X \cdot X_P} X_P^i e^{-\gamma X_P^2} dX_P \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k}_Y \cdot Y_P} Y_P^j e^{-\gamma Y_P^2} dY_P \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k}_Z \cdot Z_P} Z_P^k e^{-\gamma Z_P^2} dZ_P \quad (D-4)$$

D'après la relation (B-1), on a :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k}_X \cdot X_P} X_P^i e^{-\gamma X_P^2} dX_P = i^i \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2(\gamma)^{1/2}} \right)^i H_i \left(\frac{k_X}{2(\gamma)^{1/2}} \right) \cdot e^{-\frac{k_X^2}{4\gamma}} \quad (D-5)$$

Posons $\xi = 1/4\gamma$ et remplaçons (D-5) dans (D-4), on trouve :

$$I' = i^{i+j+k} \cdot \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} \cdot \xi^{\frac{i+j+k}{2}} \cdot \int \frac{d\vec{k}}{k^2} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{P}'} \cdot H_i(k_X \xi^{1/2}) H_j(k_Y \xi^{1/2}) H_k(k_Z \xi^{1/2}) \cdot e^{-\xi \cdot k^2} \quad (D-6)$$

Utilisant la relation (B-6) :

$$e^{-\xi \cdot k^2} = 2\xi \cdot k^2 \cdot \int_0^1 dS \cdot S^{-3} \cdot e^{-\frac{\xi \cdot k^2}{S^2}} \quad (D-7)$$

Et à partir de la relation (B-2), on peut écrire :

$$H_i(k_X \cdot \xi^{1/2}) = i! \cdot \sum_{r=0}^{[i/2]} \frac{(-1)^r 2^{i-2r} \xi^{\frac{i-r}{2}}}{r! \cdot i - 2r!} k_X^{i-2r} \quad (D-8)$$

(D-6) s'écrit :

$$\begin{aligned}
 I' &= 2.i^{i+j+k} \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} \xi^{\frac{i+j+k}{2}+1} i!.j!.k!. \int_0^1 dS.S^{-3} \\
 &\left[\sum_{r=0}^{[i/2]} \frac{(-1)^r 2^{i-2r} \xi^{\frac{i}{2}-r}}{r!(i-2r)!} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x e^{ik_x P'_x} . k_x^{i-2r} . e^{-\frac{\xi.k_x^2}{S^2}} \right] \\
 &\left[\sum_{s=0}^{[j/2]} \frac{(-1)^s 2^{j-2s} \xi^{\frac{j}{2}-s}}{s!(j-2s)!} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y e^{ik_y P'_y} . k_y^{j-2s} . e^{-\frac{\xi.k_y^2}{S^2}} \right] \\
 &\left[\sum_{t=0}^{[k/2]} \frac{(-1)^t 2^{k-2t} \xi^{\frac{k}{2}-t}}{t!(k-2t)!} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{ik_z P'_z} . k_z^{k-2t} . e^{-\frac{\xi.k_z^2}{S^2}} \right]
 \end{aligned} \tag{D-9}$$

On a :

$$S^{-3} . S^{i-2r+1} . S^{i-2r-2u} . S^{j-2s+1} . S^{j-2s-2v} . S^{k-2t+1} . S^{k-2t-2w} = S^{2[i+j+k-2(r+s+t)-(u+v+w)]}$$

Et

$$2\pi^3 \gamma^{-3/2} \xi^{-1/2} = 4\pi^3 \gamma^{-1}$$

Les équations (B-1) et (B-2) nous permettent d'écrire :

$$\begin{aligned}
 I' &= \frac{4\pi^3}{\gamma} \left[(-1)^i i! \sum_{r=0}^{[i/2]} \frac{\xi^r}{r!} \sum_{u=0}^{[(i-2r)/2]} \frac{(-1)^u P_X^{i-2r-2u} \xi^u}{u!(i-2r-2u)!} \right] \left[(-1)^j j! \sum_{s=0}^{[j/2]} \frac{\xi^s}{s!} \right. \\
 &\left. \sum_{v=0}^{[(j-2s)/2]} \frac{(-1)^v P_Y^{j-2s-2v} \xi^v}{v!(j-2s-2v)!} \right] \left[(-1)^k k! \sum_{t=0}^{[k/2]} \frac{\xi^t}{t!} \sum_{w=0}^{[(k-2t)/2]} \frac{(-1)^w P_X^{k-2t-2w} \xi^w}{w!(k-2t-2w)!} \right] \\
 &\int_0^1 dS.S^{2[i+j+k-2(r+s+t)-(u+v+w)]} e^{-\frac{P^2 S^2}{4\xi}}
 \end{aligned} \tag{D-10}$$

Sachant que :

$$\begin{cases}
 P_X = \overline{CP}_X = (\vec{P} - \vec{C})_X \\
 P_Y = \overline{CP}_Y = (\vec{P} - \vec{C})_Y \\
 P_Z = \overline{CP}_Z = (\vec{P} - \vec{C})_Z
 \end{cases}$$

Posons :

$$\eta = i+j+k-2(r+s+t)-(u+v+w)$$

La relation (D-10) s'écrit comme :

$$I' = \frac{4\pi^3}{\gamma} \left[\sum_{r=0}^{\lfloor i/2 \rfloor} \sum_{u=0}^{\lfloor (i-2r)/2 \rfloor} (-1)^i \frac{(-1)^u i! \overline{CP}_X^{i-2r-2u} \left(\frac{1}{4\gamma} \right)^{r+u}}{\gamma! u! (i-2r-2u)!} \right. \\
 \left. \sum_{s=0}^{\lfloor j/2 \rfloor} \sum_{v=0}^{\lfloor (j-2s)/2 \rfloor} (-1)^j \frac{(-1)^v j! \overline{CP}_Y^{j-2s-2v} \left(\frac{1}{4\gamma} \right)^{s+v}}{s! v! (j-2s-2v)!} \right. \\
 \left. \sum_{t=0}^{\lfloor k/2 \rfloor} \sum_{w=0}^{\lfloor (k-2t)/2 \rfloor} (-1)^k \frac{(-1)^w k! \overline{CP}_Z^{k-2t-2w} \left(\frac{1}{4\gamma} \right)^{t+w}}{t! w! (k-2t-2w)!} \right] F_\eta \left(\frac{\overline{CP}^2}{4\xi} \right) \quad (D-11)$$

La fonction :

$$F_\eta \left(\frac{\overline{CP}^2}{4\xi} \right) = \int_0^1 dS . S^{2\eta} . e^{-\frac{\overline{CP}^2 S^2}{4\xi}} \quad (D-12)$$

est de la forme :

$$F_m(t) = \int_0^1 dS . S^{2m} . e^{-tS^2} \quad ; \quad m \in N$$

Finalement, l'intégrale de l'attraction nucléaire donnée par la relation (D-3) s'écrit sous sa forme finale :

$$I_{A.N.} = \frac{2\pi}{\gamma} . e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} \overline{AB}^2} \sum_{\eta} \sum_{I=0}^{l_a+l_b} \sum_{J=0}^{m_a+m_b} \sum_{K=0}^{n_a+n_b} G_I . G_J . G_K . F_\eta \quad (D-13)$$

Avec :

$$G_I(l_a, l_b, \overline{PA}_X, \overline{PB}_X, \overline{CP}_X, \gamma) = \sum_{i=0}^{l_a+l_b} \sum_{r=0}^{\lfloor i/2 \rfloor} \sum_{u=0}^{\lfloor (i-2r)/2 \rfloor} f_i(l_a, l_b, \overline{PA}_X, \overline{PB}_X) \frac{(-1)^{i+u} P_X^{I-u} . i!}{r! u! (I-u)! (4\gamma)^{r+u}} \quad (D-14)$$

Où :

$$[\eta = I+J+K], [I = i-2r-u], [J = j-2s-2v], [K = k-2t-2w]$$

Le point C peut être positionné en A ou en B selon le cas étudié, dans le cas où on étudie l'interaction entre un ion H^+ et l'électron actif, le point C se positionne sur le proton.

Annexe E

Le produit de trois gaussiennes

Nous avons les deux gaussiennes centrées respectivement sur les deux centres A et B, $\phi(\bar{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a)$ et $\phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b)$.

Nous avons vu dans l'annexe A que le produit scalaire entre ces deux gaussiennes donne à un facteur près une nouvelle gaussienne centrée sur un point P défini par la relation (A-3).

Soit une troisième gaussienne centrée sur un point C, on écrit :

$$\phi(\bar{C}, \alpha_c, l_c, m_c, n_c) = N_c X_C^{l_c} . Y_C^{m_c} . Z_C^{n_c} . e^{-\alpha_c \bar{r}_c^2}$$

Si on définit un point Q centre de la nouvelle gaussienne résultante du produit des trois gaussiennes, tel que :

$$\bar{Q} = \frac{\gamma \bar{P} + \alpha_c \bar{C}}{\mu} \quad \text{avec} \quad \mu = \underbrace{\alpha_a + \alpha_b}_{\gamma} + \alpha_c \quad (\text{E-1})$$

Alors:

$$\phi(\bar{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \phi(\bar{C}, \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) = e^{-\alpha_c \bar{r}_c^2} \times \sum_{i,j,k} f_i . f_j . f_k . \underbrace{X_P^i . Y_P^j . Z_P^k . e^{-\gamma \bar{r}_P^2} . X_C^{l_c} . Y_C^{m_c} . Z_C^{n_c} . e^{-\alpha_c \bar{r}_c^2}}_{*} \quad (\text{E-2})$$

Avec :

$$* = e^{-\frac{\gamma \alpha_c \bar{r}_C^2}{\mu}} \left[\sum_{r=0}^{i+l_c} f_r(i, l_c, \bar{Q}P_X, \bar{Q}C_X) X_Q^r . e^{-\mu . X_Q^2} \right] \left[\sum_{s=0}^{j+m_c} f_s(j, m_c, \bar{Q}P_Y, \bar{Q}C_Y) Y_Q^s . e^{-\mu . Y_Q^2} \right] \left[\sum_{t=0}^{k+n_c} f_t(k, n_c, \bar{Q}P_Z, \bar{Q}C_Z) Z_Q^t . e^{-\mu . Z_Q^2} \right] \quad (\text{E-3})$$

Si on écrit :

$$\tilde{I} = N_a N_b \int dX_Q dY_Q dZ_Q \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \phi(\vec{C}, \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \quad (\text{E-4})$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \tilde{I} = N_a \cdot N_b \cdot e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} \overline{AB}^2} \cdot e^{-\frac{\gamma \alpha_c}{\mu} \overline{PC}^2} \times \\ \left\{ \sum_{i=0}^{l_a+l_b} f_i(l_a, l_b, \overline{PA}_X, \overline{PB}_X) \sum_{r=0}^{i+l_c} f_r(i, l_c, \overline{QP}_X, \overline{QC}_X) \int_{-\infty}^{\infty} dX_Q \cdot X_Q^r \cdot e^{-\mu \cdot X_Q^2} \right\} \times \\ \left\{ \sum_{j=0}^{m_a+m_b} f_j(m_a, m_b, \overline{PA}_Y, \overline{PB}_Y) \sum_{s=0}^{j+m_c} f_s(j, m_c, \overline{QP}_Y, \overline{QC}_Y) \int_{-\infty}^{\infty} dY_Q \cdot Y_Q^s \cdot e^{-\mu \cdot Y_Q^2} \right\} \times \\ \left\{ \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \sum_{t=0}^{k+n_c} f_t(k, n_c, \overline{QP}_Z, \overline{QC}_Z) \int_{-\infty}^{\infty} dZ_Q \cdot Z_Q^t \cdot e^{-\mu \cdot Z_Q^2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{E-5})$$

Finalement ,on trouve :

$$\begin{aligned} \tilde{I} = N_a \cdot N_b \cdot e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} \overline{AB}^2} \cdot e^{-\frac{\gamma \alpha_c}{\mu} \overline{PC}^2} \cdot \left(\frac{\pi}{\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \times \\ \left\{ \sum_{i=0}^{l_a+l_b} f_i(l_a, l_b, \overline{PA}_X, \overline{PB}_X) \sum_{r=0}^{(i+l_c)/2} f_{2r}(i, l_c, \overline{QP}_X, \overline{QC}_X) \frac{(2r-1)!!}{(2\mu)^r} \right\} \times \\ \left\{ \sum_{j=0}^{m_a+m_b} f_j(m_a, m_b, \overline{PA}_Y, \overline{PB}_Y) \sum_{s=0}^{(j+m_c)/2} f_{2s}(j, m_c, \overline{QP}_Y, \overline{QC}_Y) \frac{(2s-1)!!}{(2\mu)^s} \right\} \times \\ \left\{ \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \sum_{t=0}^{(k+n_c)/2} f_{2t}(k, n_c, \overline{QP}_Z, \overline{QC}_Z) \frac{(2t-1)!!}{(2\mu)^t} \right\} \end{aligned} \quad (\text{E-6})$$

Dérivation de I par rapport à R

Supposons que les points O, A, B et C appartiennent à l'axe Z. Par conséquent les deux points P et Q appartiennent également à l'axe Z.

Alors :

$$\begin{cases} \overline{P}_X = \overline{P}_Y = 0 \\ \overline{Q}_X = \overline{Q}_Y = 0 \end{cases}$$

Et aussi :

$$\begin{cases} \overline{P}_Z = \left(\frac{\alpha_a P_a + \alpha_b P_b}{\gamma} \right) . R \\ \overline{Q}_Z = \frac{\gamma \overline{P}_Z + \alpha_c \overline{C}_Z}{\mu} \end{cases} \quad (E-7)$$

comme : $\overline{OC} = \overline{C}_Z . \overline{Z} = P_C . R . \overline{Z} \Rightarrow \overline{Q}_Z = \left(\frac{\alpha_a P_a . \alpha_b P_b . \alpha_c P_c}{\mu} \right) . R$

d'un autre coté, on a :

$$\begin{cases} \overline{QP}_X = \overline{Q}_X - \overline{P}_X = 0 \\ \overline{QP}_Y = \overline{Q}_Y - \overline{P}_Y = 0 \\ \overline{QC}_X = \overline{Q}_X - \overline{C}_X = 0 \\ \overline{QC}_Y = \overline{Q}_Y - \overline{C}_Y = 0 \end{cases}$$

Les seuls termes qui dépendent de R sont : $\overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z, \overline{QP}_Z, \overline{QC}_Z, \overline{AB}^2$ et \overline{PC}^2

Si on écrit la partie qui ne dépend pas du paramètre R sous la forme :

$$\begin{aligned} \Omega = N_a . N_b . \left(\frac{\pi}{\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \times \\ \left\{ \sum_{i=0}^{l_a+l_b} f_i(l_a, l_b, \overline{PA}_X, \overline{PB}_X) \sum_{r=0}^{(i+l_c)/2} f_{2r}(i, l_c, \overline{QP}_X, \overline{QC}_X) \frac{(2r-1)!!}{(2\mu)^r} \right\} \times \\ \left\{ \sum_{j=0}^{m_a+m_b} f_j(m_a, m_b, \overline{PA}_Y, \overline{PB}_Y) \sum_{s=0}^{(j+m_c)/2} f_s(j, m_c, \overline{QP}_Y, \overline{QC}_Y) \frac{(2s-1)!!}{(2\mu)^s} \right\} \end{aligned} \quad (E-8)$$

Dans ce cas on écrit :

$$\begin{aligned} \tilde{I} = \Omega . e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b}{\gamma} \overline{AB}^2} . e^{-\frac{\gamma \alpha_c}{\mu} \overline{PC}^2} \times \\ \left\{ \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \sum_{t=0}^{(k+n_c)/2} f_t(k, n_c, \overline{QP}_Z, \overline{QC}_Z) \frac{(2t-1)!!}{(2\mu)^t} \right\} \end{aligned} \quad (E-9)$$

On dérive par rapport à R :

$$\begin{aligned}
 \tilde{I}^R = \frac{d}{dR} \tilde{I} = \Omega \cdot & \left[\left(e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b \overline{AB}^2}{\gamma}} \right)^R \cdot e^{-\frac{\gamma \alpha_c \overline{PC}^2}{\mu}} \times \right. \\
 & \left\{ \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \sum_{t=0}^{(k+n_c)/2} f_t(k, n_c, \overline{QP}_Z, \overline{QC}_Z) \frac{(2t-1)!!}{(2\mu)^t} \right\} + \\
 & e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b \overline{AB}^2}{\gamma}} \left(e^{-\frac{\gamma \alpha_c \overline{PC}^2}{\mu}} \right)^R \times \\
 & \left\{ \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \sum_{t=0}^{(k+n_c)/2} f_t(k, n_c, \overline{QP}_Z, \overline{QC}_Z) \frac{(2t-1)!!}{(2\mu)^t} \right\} + \\
 & e^{-\frac{\alpha_a \alpha_b \overline{AB}^2}{\gamma}} \cdot e^{-\frac{\gamma \alpha_c \overline{PC}^2}{\mu}} \times \\
 & \left. \left[\underbrace{\left\{ \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \sum_{t=0}^{(k+n_c)/2} f_t(k, n_c, \overline{QP}_Z, \overline{QC}_Z) \frac{(2t-1)!!}{(2\mu)^t} \right\}^R}_{\left\{ \sum_k G(k) \right\}^R} \right] \right] \quad (E-10)
 \end{aligned}$$

Avec :

$$\begin{aligned}
 \left\{ \sum_k G(k) \right\}^R = & \left\{ \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k^R(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \sum_{t=0}^{(k+n_c)/2} f_{2t}(k, n_c, \overline{QP}_Z, \overline{QC}_Z) \frac{(2t-1)!!}{(2\mu)^t} \right\} + \\
 & \left\{ \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \sum_{t=0}^{(k+n_c)/2} f_{2t}^R(k, n_c, \overline{QP}_Z, \overline{QC}_Z) \frac{(2t-1)!!}{(2\mu)^t} \right\} \quad (E-11)
 \end{aligned}$$

APPLICATION

Soit une gaussienne F2, on veut calculer l'intégrale :

$$V_{F_2/R} = N_a \cdot N_b \int dX_P \cdot dY_P \cdot dZ_P \phi(\vec{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \frac{F_2(r_C)}{r_C} \phi(\vec{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \quad (E-12)$$

Ceci est équivalent à la relation :

$$\tilde{J} = N_a \cdot N_b \int dX_p \cdot dY_p \cdot dZ_p \phi(\bar{A}, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \frac{\phi(\bar{C}, \alpha_c, l_c, m_c, n_c)}{r_c} \phi(\bar{B}, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \quad (\text{E-13})$$

A partir des résultats (D-3), (D-10) de l'annexe D et les résultats (E-6) de cet annexe, on écrit directement :

$$\begin{aligned} \tilde{J} = & N_a \cdot N_b \cdot e^{-\frac{\alpha_a \cdot \alpha_b \cdot \overline{AB}^2}{\gamma}} \cdot e^{-\frac{\gamma \cdot \alpha_c \cdot \overline{PC}^2}{\mu}} \left(\frac{1}{2\pi^2} \right) \left(\frac{4\pi^3}{\mu} \right) \times \\ & \left\{ \sum_{i=0}^{l_a+l_b} f_i(l_a, l_b, \overline{PA}_X, \overline{PB}_X) \sum_{r=0}^{i+l_c} f_r(i, l_c, \overline{QP}_X, \overline{QC}_X) \left[\sum_{u=0}^{r/2} \sum_{v=0}^{(r-2u)/2} \frac{(-1)^r (-1)^v r! \overline{QC}_X^{r-2u-2v} \left(\frac{1}{4\mu} \right)^{u+v}}{u! \cdot v! \cdot (r-2u-2v)!} \right] \right\} \\ & \left\{ \sum_{j=0}^{m_a+m_b} f_j(m_a, m_b, \overline{PA}_Y, \overline{PB}_Y) \sum_{s=0}^{j+n_c} f_s(j, m_c, \overline{QP}_Y, \overline{QC}_Y) \left[\sum_{u'=0}^{s/2} \sum_{v'=0}^{(s-2u')/2} \frac{(-1)^s (-1)^{v'} s! \overline{QC}_Y^{s-2u'-2v'} \left(\frac{1}{4\mu} \right)^{u'+v'}}{u'! \cdot v'! \cdot (s-2u'-2v')!} \right] \right\} \\ & \left\{ \sum_{k=0}^{n_a+n_b} f_k(n_a, n_b, \overline{PA}_Z, \overline{PB}_Z) \sum_{t=0}^{k+n_c} f_t(k, n_c, \overline{QP}_Z, \overline{QC}_Z) \left[\sum_{u''=0}^{t/2} \sum_{v''=0}^{(t-2u'')/2} \frac{(-1)^t (-1)^{v''} t! \overline{QC}_Z^{t-2u''-2v''} \left(\frac{1}{4\mu} \right)^{u''+v''}}{u''! \cdot v''! \cdot (t-2u''-2v'')!} \right] \right\} \\ & F_\eta \left(\frac{\overline{QC}^2}{4\varepsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{E-14})$$

$$\text{Avec : } \eta = r + s + t - 2(u + u' + u'') - (v + v' + v'') \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{1}{4\mu}$$

BIBLIOGRAPHIE

1. Excitations électroniques dans les agrégats d'alcalins. Stabilité vis à vis de cette excitation, Thèse de CARLIER Frédéric. Université de Paris-sud. Centre d'Orsay (1991).
2. Stabilité des petits agrégats d'alcalin. Dissipation de leur énergie par évaporation, Thèse de Jérôme LEYGNIER. Université de Paris-sud. Centre d'ORSAY (1989).
3. O.F. Hagen et W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 1793.
4. G. Gspann et K. Körting, *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 4726.
5. K. Stephane et T.D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **90** (1982) 51.
6. J. Farge, M.F. de Feraudy, B. Raoult et G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **78** (1982) 5067.
7. K. Sattler, J. Muhlbach, O. Echt, P. Pfau et E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 160.
8. R. Pflaum, K. Sattler et E. Recknagel, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 1522.
9. S.C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J.R. Heath, F.K. Tittle, R.F. Curl et R.E. Smalley, *Chem. Phys.* **87** (1986) 4074.
10. J.R. Heath, Y. Liu, S.C. O'Brien, Q. Zhang, R.F. Curl, F.K. Tittle et R.E. Smalley, *Chem. Phys.* **83** (1985) 5520.
11. E.A. Rohlfing, D.M. Cox et A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3322.
12. E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.* **99** (1983) 161.
13. P.J. Brucat, L.S. Zheng, C.L. Pettiette, S. Yang et R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 3078.
14. U. Ray, M.F. Jarrold, J.E. Bower, J.S. Kraus, *Chem. Phys. Lett.* **159** (1989) 221.
15. M.M Kappes, M. Schär, P. Radi, E. Schumacher, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 1863.
16. W.A. de Heer, W.D. Knight, M.Y. Chou, M.L. Cohen, *Solide State Physics*, vol 40, p 27 (1987).
17. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Ph. Roux, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 229.
18. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pflaum, J. Weiner, *Z. Phys. D* **12** (1989) 199.
19. W. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, et M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 2141.
20. W. Ekardt, *Phys. Rev. B* **29**, (1984) 1558.

21. M. Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993).
22. Nguyen Van GIAI, Modelisation of Alkali Metal Clusters in Density Functional Theory, Progress of Theoretical Physics Supplement N°. **124**, 1996.
23. LUC. VALENTIN, Physique subatomique, Noyaux et Particules, II. Développements, Office des publications universitaires (Alger) 1989.
24. V.B. Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky, Chem. Rev. **91** (1991) 1035.
25. R.O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61** (1989) 689.
26. R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer, Berlin, 1990.
27. G. ROBERT et W. YANG, Density-Functional Theory of atoms and Molecules, Oxford University Press (1989).
28. J.P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B **39**, (1989) 1007.
29. D. Belkic, R. Gayet et A. Salin, Physics Reports **56**, No. 6 (1979).
30. M.F. Politis, P.A. Hervieux, J. Hanssen, M.E. Madjet et F. Martin, Phys. Rev. A **58**, (1998) 367.
31. F. Martin, P.A. Hervieux, J. Hanssen, M.E. Madjet et M.F. Politis, Phys.Rev, B **58**, (1998) 6752.
32. N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, Solid State Physics, W.B. Saunders Co., Philadelphia 1976.
33. Bréchnignac.C, Cahusac.Ph, Carlier. F, de Frutos. M and Leygnier.J, Chem. Phys. Lett. **189**, (1992) 28.
34. Echange de charge des ions multichargés Na^{3+} , C^{4+} , Si^{2+} avec l'hydrogène atomique dans les plasmas astrophysiques, Thèse de 3^{eme} cycle, Muriel GARGAUD, Université Bordeaux1 (1981).
35. Bréchnignac.C, Cahusac.Ph, Leygnier.J, Pfaum.R and Weiner.J, Phys. Rev. Lett. **61**, 314 (1988)
36. C.Bréchnignac, Ph.Cahuzac, B.Concina, J.Leygnier and I.Tingère, Eur. Phys. J. D **12**, 185 (2000).
37. O. Knospe, J. Jellinek, U. Saalman, et R. Schmidt, Phys. Rev. A **61**, 022715-1 (2000).
38. Calcul des couplages dynamiques dans l'approximation du potentiel modèle, application à NH^{3+} et CH^{4+} , Thèse de 3eme cycle, Jocelyn HANSSSEN, Université Bordeaux 1 (1980)
39. Albert MESSIAH, Mécanique quantique 1 et 2, Dunod, Paris, 1995.

40. C.C. TANNODJI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique 1 et 2*, Hermann, Paris, 1977.
41. A.R. EDMONDS, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, 1960
42. J.J. Van Vleck, 1929, *Phys. Rev.* **33**, 467-506.
43. M. Born et J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* **84**, 457 (1927).
44. M. Bear, S.H. Lin, A. Alijah, S. Adhikari et G.D. Billing, *Phys. Rev. A* **62**, 032506 (2000).
45. S. Adhikari, G.D. Billing, A. Alijah, S.H. Lin, et M. Bear *Phys. Rev. A* **62**, 032507 (2000).
46. E.E. NIKITIN, *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases*, Clarendon Press, Oxford 1974.
47. A.Zangwill and Paul Soven, *Phys. Rev. A* **21**, 1561 (1980).
48. M. Madjet, C. Guet and W.R. Johnson, *Phys. Rev. A* **51**, 1327 (1995).
49. V. Sahni, *Phys. Rev. A* **55**, 1846 (1997).
50. M. Filatov et W. Thiel, *Phys. Rev. A* **57**, 189 (1998)
51. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
52. O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
53. J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **237**, 5048 (1981).
54. P. Stampfli and K.H. Bennemann, *Phys. Rev. A* **39**, 1007, (1989).
55. J.D. JACKSON, *Classical Electrodynamics*. Edité par John Wiley & Sons (1962).
56. E.W. McDaniel, *Atomic Collisions, Electron and Photon Projectiles*. Edité par John Wiley & Sons (1989).
57. F. Martin et R.S. Berry, *Phys. Rev. A* **55**, 1099 (1997).
58. A.Salin, *Comp. Phys. Commun.* **62**, 58 (1991).
59. H.J. Lüdde et R.M. Dreizler, *J. Phys. B Mol. Phys.* **18** 107-112 (1985).
60. M.M. Sant'Anna, E.C. Montenegro et J.H. McGuire, *Phys. Rev. A* **58**, 2148 (1998).
61. I. Ben-Itzhak, T.J. Gray, J.C. Legg et J.H. McGuire, *Phys. Rev. A* **37**, 3685 (1988).
62. H.J. Lüdde, A. Macias, F. Martin, A. Riera et J.L. Sanz, *J. Phys. B Mol. Phys.* **28** 4101-4115 (1995).
63. R.J. Allan, *J. Phys. B* **19**, 321 (1986).

64. C.M. Dutta, P. Nordlander, M. Kimira et A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **63**, 022709-1 (2001).
65. N.V. Vitanov, *Phys. Rev. A* **59**, 988 (1999).
66. Nucléation réactive et transfert de charge comme sonde de la structure électronique des agrégats métalliques, Thèse de Isabelle TIGNERES Université de Paris-sud. Centre d'ORSAY (2000).
67. C. Landau, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **137**, 696 (1932).
68. R.E. Olson, F.T. Schmith, E. Bauer, *Applied Optics* **10**, 1848 (1971).
69. F. Martin, M.F. Politis, B. Zarour, P.A. hervieux, J. Hanssen et M.E. Madjet, *Phys. Rev. A* **60**, 4701 (1999).
70. B. Zarour, J. Hanssen, P.A. Hervieux, M.F. Politis et F. Martin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, L707-L714 (2000).
71. J.M. Pacheco and W. Ekardt, *Ann. Der Physik* **1**, 254 (1992).
72. J.M. Pacheco and W. Ekardt, *Z. Phys. D* **24**, 65 (1992).
73. A. Goerke, H. Palm, C.P. Schulz, F. Spiegelmann et I.V. Hertel, *J. Chem. Phys.* **98**, 9635 (1993).
74. M. Madjet, C. Guet et W.R. Johnson, *Phys. Rev. A* **51**, 1327 (1995).
75. A. Macias et A. Riera, *Phys. Rep.* **90**, 299 (1982).
76. P.A. Hervieux et D.H.E. Gross, *Z. Phys. D* **33**, 295 (1995).
77. B. Fricke, J. Anton, K. Schulze, W.D. Sepp et P. Kürpick, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B* **124**, 211-217 (1997).
78. Y. Wang, K. Finck, Z. Roller-Lutz et H.O. Lutz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, L61-L63 (1993).
79. Z. Roller-Lutz, Y. Wang, K. Finck et H.O. Lutz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, 2697-2707 (1993).
80. A. Dubois, S.E. Nielsen et J.P. Hansen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, 705-721 (1993).
81. A. Salin, *Eur. Phys. J. D* **8**, 189-192 (2000).
82. R. Chattopadhyay et T.K. Das, *Phys. Rev. A* **56**, 1281 (1997).
83. H.J. Lüdde et R.M. Dreizler, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **14**, 2191-2201 (1981).
84. Théorie d'échange de charge aux basses et hautes énergies. Thèse d'état, Jocelyn HANSEN, Université Bordeaux 1 (1986)

85. X. Gonze et M. Scheffler, *Phys. Rev. Letters* **82**, 4416 (1999).
86. G. Ganteför, W. Eberhardt, H. Weideler, D. Kreisler et E. Recknagel, *Phys. Rev. Letters* **77**, 4524 (1996).
87. M. Schmidt, C. Ellert, W. Kronmüller et H. Haberland, *Phys. Rev. B* **59**, 10970 (1999).
88. A. Ipatov, J.P. Connerade, L.G. Gerchikov et A.V. Solov'yov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, L27–L34 (1998).
89. S.M.S. da Costa et M.H.F. Bettega, *Eur. Phys. J. D* **3**, 67 – 71 (1998).
90. J.P. Connerade, L.G. Gerchikov, A. Ipatov et A.V. Solov'yov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 877–894 (1999).
91. C.N. Liu et A.F. Starace, *Phys. Rev. A* **58**, 4997 (1998).
92. B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, F. Gobet, M. Carré, J.P. Buchet, P. Scheier et T.D. Märk, *Phys. Rev. Letters* **81**, 4108 (1998).
93. E. Zaremba et B.N.J. Persson, *Phys. Rev. B* **35**, 596 (1987).
94. G. Senatore et K.R. Subbaswamy, *Phys. Rev. A* **35**, 2440 (1997).
95. U.R. Schmitt, E. Engel et R.M. Dreizler, *Phys. Rev. B* **50**, 14 674 (1994).
96. S.J.A. Van Gisbergen, F. Kootstra, P.R.T. Schipper, O.V. Gritsenko, J.G. Snijders et E.J. Baerends, *Phys. Rev. A* **57**, 2556 (1998).
97. S. Kurth et J. Perdew, *Phys. Rev. B* **59**, 10 461 (1999).
98. Structure thermodynamique et spectroscopie de petits agrégats de sodium. Thèse de Doctorat, Romuald POTEAU, Université Paul Sabatier de Toulouse (1993).
99. Gerald D. Mahan and K.R. Subbaswamy, *Local Density Theory of Polarisability*. 1990 Plenum Press, New York.
100. F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud et C.A. Ullrich, *Physics Reports* **337**, 493–578 (2000).
101. T. Kirchner, L. Gulyas, H.J. Lüdde, E. Engel et R.M. Dreizler, *Phys. Rev. A* **58**, 2063 (1998).
102. R.T. Pack et J.O. Hirschfelder, *The Journal of Chemical Physics* **49**, N° 9, 4009 (1968).
103. R. Nagano, K. Yabana, T. Tazawa et Y. Abe, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L65–L71 (1999).
104. D.S. Fisher, C.W. Fehrenbach, S.R. Lundeen, E.A. Hessels et B.D. Depaola, *Phys. Rev. Letters* **81**, 1817 (1998).

105. Z. Roller – Lutz, Y. Wang, H.O. Lutz, U. Saalman et R. Schmidt, *Phys. Rev. A* **59**, R2555 (1999).
106. O. Mo et A. Riera, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **164**, 135–151 (1988).
107. A. Constantino, U. Diaz et H.B. Shore, *Phys. Rev. B* **40**, 10 345 (1989).
108. P. Kürpick, B. Thies, W.D. Sepp et B. Fricke, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, L139–L144 (1991).
109. D.H.E. Gross, M.E. Madjet et O. Schapiro, *Z. Phys. D* **39**, 75-83 (1997).
110. M.E. Madjet, P.A. Hervieux, D.H.E. Gross et O. Schapiro, *Z. Phys. D* **39**, 309-316 (1997).
111. C.A. Ullrich, P.-G. Reinhard et E. Suraud, *Phys. Rev. A* **62**, 053202 (2000).
112. Charles J. JOACHAN, *Quantum Collision Theory*. Université libre de Bruxelles, Belgium. NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY AMSTERDAM, 1975.